



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique Et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère De L'enseignement Supérieur Et De La Recherche Scientifique



جامعة ابن خلدون – تيارت

Université Ibn Khaldoune - Tiaret

قسم الفيزياء

Département De Physique



كلية علوم المادة

Faculté Des Sciences De la Matière

THÈSE

Présentée pour l'obtention du grade de DOCTORAT en sciences

Présentée par :

Mr. DJELLOULI Abdelkader

Etude des propriétés thermodynamiques des hydrures
métalliques par la méthode de l'exploitation des données :
Application pour le stockage d'hydrogène.

Soutenue publiquement, le :26/06/2024, devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Grade	Etablissement de rattachement	Désignation
KADARI Ahmed	Professeur	Université de Tiaret	Président
BENYELLOUL Kamel	Directeur de recherche	Unité de recherche appliqué en énergies renouvelables(URAER)	Directeur de thèse
ADJADJ Aze Eddine	MCA	Université de Ain témouchent	Co-Directeur de thèse
KHERRIS Sahraoui	Professeur	Université de Tissemsilt	Examineur
MIHOUB Sofiane	MCA	Université de Tiaret	Examineur
FERKOUS Khaled	MCA	Université de Ghardaïa	Examineur

Année universitaire : 2023/2024



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
People's Democratic Republic of Algeria



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministry of Higher Education and Scientific Research

جامعة ابن خلدون – تيارت
Ibn Khaldoune University - Tiaret

قسم الفيزياء
Department of Physics



كلية علوم المادة
Faculty of Material Sciences

THESIS

Presented for obtaining the degree of DOCTORATE in science

Presented by:

Mr. DJELLOULI Abdelkader

Study of the thermodynamic properties of metal hydrides by the data exploitation method: Application for hydrogen storage.

Publicly supported, on: 26/06 /2024, before the jury composed of:

First and last name	Grade	Home establishment	Designation
KADARI Ahmed	Professor	University of Tiaret	Président
BENYELLOUL Kamel	Research Director	Applied research unit in renewable energies (URAER)	Supervisor
ADJADJ Aze Eddine	MCA	University of Ain Témouchent	Co-Supervisor
KHERRIS Sahraoui	Professor	University of Tissemsilt	Examiner
MIHOUB Sofiane	MCA	University of Tiaret	Examiner
FERKOUS Khaled	MCA	University of Ghardaïa	Examiner

Academic year: 2023/2024

Dédicaces

Dédicaces

À mes chers parents, pour leur amour inconditionnel, leur soutien indéfectible et leur confiance en moi tout au long de mon parcours. Votre présence, vos encouragements et vos supplications constantes ont été la source de ma force.

À mon frère et mes sœurs, pour votre soutien constant et votre croyance en mes capacités. Vos encouragements m'ont toujours motivé à continuer.

À ma chère épouse, pour être mon pilier, ma confidente et mon plus grand soutien. Votre patience, votre amour et votre compréhension ont rendu cette réalisation possible.

À mon petit garçon youcef, dont la présence lumineuse m'inspire chaque jour à devenir une meilleure personne. Tu es ma plus grande fierté.

À la famille de ma femme, merci pour votre soutien inconditionnel et vos encouragements.

À tous mes amis proches, pour votre amitié sincère et votre soutien tout au long de ce modeste travail. Vous avez rendu cette aventure plus douce.

Remerciements

Remerciements

Au début, louanges à Dieu qui m'a accordé la force, la volonté et la confiance pour achever cette thèse.

Je ressens une profonde gratitude envers mes parents et toute ma famille pour leur soutien inébranlable, leurs sacrifices et leurs encouragements tout au long de la réalisation de ma thèse de doctorat. Leur présence continue et leur affection sans limite ont été des éléments fondamentaux de mon accomplissement académique.

Mes remerciements particuliers vont à mon directeur de thèse, Mr. BENYELLOUL Kamel, directeur de recherche à l'unité de recherche appliqué en énergies renouvelables (URAER/CDER) - Ghardaïa, dont la guidance et le soutien ont été inestimables tout au long de ce travail, il a fait preuve d'un engagement sans faille, partageant généreusement son expertise et ses conseils avisés. Son efficacité et ses encouragements m'ont été d'un grand secours. Grâce à son accompagnement, j'ai pu bénéficier d'une expérience d'apprentissage précieuse tout au long de cette thèse.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance envers mon co-directeur de thèse Mr. ADJADI Azeddin, maître de conférences A à l'Université de Aïn Témouchent. Ses conseils, son soutien continu et ses encouragements ont été essentiels à ma progression pour finaliser ce travail.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Mr. KADDARI Ahmed, professeur à l'université de Tiaret, pour avoir accepté le rôle de président et rapporteur de ma thèse. Je suis également très reconnaissant à Mr. KHERRIS Sahraoui, professeur à l'université de Tissemsilt, FERKOUS Khaled, maître de conférence A à l'université de Ghardaïa et Mr. MIHOUB Sofiane, maître de conférence A à l'université de Tiaret pour leurs acceptations et ses réponses positives à la participation en tant que membres du jury de ma thèse.

Mes remerciements particuliers à mon épouse pour avoir été à mes côtés, avoir été patiente, avoir apprécié ma situation et m'avoir constamment soutenu et encouragé tout au long de la réalisation de cette thèse.

Mes sincères remerciements à tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce modeste travail, surtout mes amis proches B.Ahmed, F. khaled, S. Abdelkader, B. Abdelillah, pour leurs participations et collaborations efficaces, ainsi que M. Sofiane, K. Abdelmalek et Y. Djamel, pour leurs soutiens et encouragements continus.

Résumé

Résumé

Dans cette thèse, deux méthodes d'analyse de données ont été appliquées : l'analyse en composantes principales (ACP) et réseau de neurones artificiels (RNA). L'ACP a été utilisée pour sélectionner, classer et identifier de nombreuses combinaisons d'éléments de transition A et B, (B = Zr, Ti, Y, Sc, La, Hf, Th), tandis que l'RNA a été employé pour la prédiction de l'enthalpie de formation (ΔH) des hydrures ternaires. Grâce à l'ACP, nous avons identifié 76 combinaisons d'éléments métalliques de transition A et B. Les résultats montrent que ces combinaisons sont influencées par les caractéristiques atomiques de l'élément A, telles que son électronégativité de Pauling (χ_A), son rayon atomique (R_A) et sa densité électronique atomique (Z_A/R_A^3). Sur les 76 combinaisons, 55 systèmes ont été placés dans le groupe 1, dont 46 ont montré une ΔH négative et incluent 18 alliages binaires favorables pour le stockage d'hydrogène. Une architecture de RNA de type 6-15-1 a été employée pour calculer l'enthalpie de formation d'autres hydrures ternaires provenant de différentes sources. Des mesures d'évaluation telles que le coefficient de détermination (R^2), l'erreur quadratique moyenne (MSE) et l'erreur relative ont été appliquées pour évaluer les résultats obtenus. Les valeurs de ΔH obtenues à partir de l'RNA ont été comparées aux données expérimentales disponibles et aux résultats théoriques, confirmant les prédictions.

Mots clés : Méthode de l'exploitation de données, analyse en composantes principales, réseau de neurones artificiels, électronégativité de Pauling, densité électronique atomique, rayon atomique, enthalpie de formation, hydrures métalliques, stockage d'hydrogène.

Abstract

Abstract

In this thesis, two data analysis methods were applied: Principal Component Analysis (PCA) and Artificial Neural Network (ANN). PCA was used to select, classify, and identify numerous combinations of transition elements A and B (B = Zr, Ti, Y, Sc, La, Hf, Th), while ANN was used for predicting the formation enthalpy (ΔH) of ternary hydrides. Using PCA, we identified 76 combinations of transition metal elements A and B. The results show that these combinations are influenced by the atomic characteristics of element A, such as Pauling's electronegativity (χ_A), atomic radius (R_A), and atomic electron density (Z_A/R_A^3). Of the 76 combinations, 55 systems were placed in group 1, of which 46 showed a negative ΔH and include 18 binary alloys favorable for hydrogen storage. A 6-15-1 type ANN architecture was employed to calculate the formation enthalpy of other ternary hydrides from various sources. Evaluation measures such as the coefficient of determination (R^2), mean square error (MSE), and relative error were applied to assess the obtained results. The ΔH values derived from the ANN were compared to available experimental data and theoretical results, confirming the predictions.

Keywords: Data mining method, principal component analysis, artificial neural network, Pauling's electronegativity, atomic electron density, atomic radius, formation enthalpy, metallic hydrides, hydrogen storage.

الملخص

الملخص

في هذه الأطروحة، تم تطبيق طريقتين لتحليل البيانات (Datamining): تحليل المكونات الرئيسية (PCA) والشبكة العصبية الاصطناعية (RNA). تم استخدام الـ PCA لاختيار وتصنيف وتحديد العديد من المزيجات بين العناصر الانتقالية A و B ،

(B = Zr, Ti, Y, Sc, La, Hf, Th) ، بينما تم استخدام الـ RNA لتوقع حرارة التكوين (ΔH) للهيدريدات الثلاثية. من خلال استخدام الـ PCA ، تم التعرف على 76 مزيج من العناصر المعدنية الانتقالية A و B. تظهر النتائج أن هذه المزيجات تتأثر بالخصائص الذرية للعنصر A، مثل السالبية الكهربائية لبولينغ (χ_A) ، ونصف القطر الذري (R_A) ، والكثافة الإلكترونية الذرية (Z_A/R_A^3). من بين 76 مزيج، تم وضع 55 نظامًا في المجموعة 1، حيث أظهر 46 منها ΔH سالبة وتضمن 18 سبيكة ثنائية موالية لتخزين الهيدروجين. تم استخدام هيكل شبكة عصبية من نوع 6-15-1 لحساب حرارة التكوين للهيدريدات الثلاثية الأخرى من مصادر مختلفة. تم تطبيق مقاييس التقييم مثل معامل الحتمية (R^2) ، والخطأ التربيعي المتوسط (MSE) ، والخطأ النسبي لتقييم النتائج المحصلة. تم مقارنة قيم الـ ΔH المستخلصة من الـ RNA بالبيانات التجريبية المتوفرة والنتائج النظرية، مما أكد صحة التنبؤات.

الكلمات المفتاحية: طريقة استغلال البيانات، تحليل المكونات الرئيسية، الشبكة العصبية الاصطناعية، السالبية الكهربائية لبولينغ، الكثافة الإلكترونية الذرية، نصف القطر الذري، حرارة التكوين، هيدريدات معدنية، تخزين الهيدروجين.

Liste des figures

Liste des figures

Introduction générale

Figure 1 : L'hydrogène, production et leurs applications [8].....	2
--	---

Chapitre I

Figure I.1: l'hydrogène dans le tableau périodique des éléments chimiques [9].....	7
Figure I.2: Structure des isotopes de l'hydrogène [9].....	11
Figure I.3: Direction de spin de deux électrons dans l'ortho et le para-hydrogène [9].....	12
Figure I.4: Diverses méthodes de production d'hydrogène [24].....	14
Figure I.5: Procédé de reformage du méthane (vaporeformage) [25].....	15
Figure I.6: Principe de fonctionnement d'un électrolyseur de l'eau alcaline [31].....	18
Figure I.7: Principe de fonctionnement d'un électrolyseur PEM [31].....	19
Figure I.8: Principe de fonctionnement d'un électrolyseur SOEC [24].....	20
Figure I.9: Principe de gazéification de la biomasse [38].....	22
Figure I.10: Production de l'hydrogène par décomposition thermochimique de l'eau [45].....	25
Figure I.11: Principe de production d'hydrogène par pyrolyse de la biomasse.....	26
Figure I.12: Densités volumique et massique de différents types de stockage d'H ₂ [54].....	32
Figure I.13: Volume de stockage pour 1 kg d'hydrogène.....	33
Figure I.14: Stockage gazeux d'H ₂ dans des microbilles de verre [67].....	34
Figure I.15: Stockage d'hydrogène sous sa forme liquéfiée à -253°C et 300 bars dans des réservoirs cryogéniques.....	36
Figure I.16: Principe et étapes de formation des hydrures métalliques [75].....	37
Figure I.17: volume d'une masse d'hydrogène compacté par différentes techniques, comparé à une voiture réelle (Source : Toyota Press Information, 33rd salon de l'automobile, 1990).....	37
Figure I.18: Structure des pores du charbon actif de forme granulée.....	39
Figure I.19: Simulation de l'interaction entre l'hydrogène et les nanotubes de carbone.....	39
Figure I.20: « L'arbre généalogique » des hydrures métalliques[85].....	41
Figure I.21: Principe de fonctionnement d'un hydrure métallique rechargeable [54].....	42

Chapitre II

Figure II.1: un neurone formel.....	59
Figure II.2: Différentes fonctions d'activation usuelles.....	60
Figure II.3: Réseau de neurones à n entrées, une couche de N_c neurones cachés.....	61
Figure II.4: Réseau de neurones bouclé [14].....	62
Figure II.5: Schéma synoptique du procédé d'apprentissage du réseau de neurone [19].....	64
Figure II.6: Principe général des algorithmes génétiques standards (a) [3], (b) [46].....	69
Figure II.7: Principe général des algorithmes génétiques [47].....	71
Figure II.8: Croisement en un point [47].....	75
Figure II.9: Croisement en deux points [47].....	76
Figure II.10: Croisement uniforme [50].....	77
Figure II.11: Croisement barycentrique [50].....	77
Figure II.12: Opération de mutation [47].....	79

Chapitre III

Figure III.1: Variance totale des résultats de l'ACP.....	100
Figure III.2: Résultats de l'ACP, a) ACP loading plot, b) ACP score plot de 76 différents combinaisons, c) ACP score plot de l'ACP pour 55 combinaisons, d) ACP score plot de l'ACP pour 21 combinaisons.....	102
Figure III.3: Graphique de scores de l'ACP pour les paramètres atomiques de l'élément A dans les combinaisons A-B, a) les éléments A dans les systèmes A-B, b) la valeur de l'électronégativité de Pauling (χ_A), c) la valeur de la densité électronique atomique (Z_A/R_A^3), d) les valeurs du rayon atomique R_A	105
Figure III.4: Illustration de 18 hydrures bien connus dans le tracé des scores ACP.....	106
Figure III.5: Le modèle RNA (6-15-1) pour prédire l'enthalpie de formation.....	108
Figure III.6: Entraînement du modèle de réseau de neurones artificiels pour l'enthalpie de formation.....	109
Figure III.7: Prédiction du réseau de neurones artificiels comparée aux données expérimentales pour l'enthalpie de formation.....	110

Liste des tableaux

Liste des tableaux**Chapitre I**

Tableau I.1: propriétés physiques, chimiques, électroniques et mécaniques de l'hydrogène.....	10
Tableau I.2: propriétés des isotopes de l'hydrogène [9].....	11
Tableau I.3: propriétés physiques des oxydes des isotopes (H ₂ O, D ₂ O, T ₂ O) [9].....	11
Tableau I.4: Composition des gaz suite au reformage à la vapeur selon les types de charges employées. (Pression : 24 bars, température : 850°C, H ₂ O/C=4) [26].....	16
Tableau I.5: Avantages et inconvénients de différents types de gazéification.....	24
Tableau I.6: les avantages et les inconvénients de chaque technique de production.....	29
Tableau I.7: différents types de réservoirs pour le stockage gazeux de H ₂ [63][64].....	33
Tableau I.8: Les différents matériaux solides pour le stockage d'hydrogène.....	43
Tableau I.9: Avantages et inconvénients de chaque type de stockage.....	44

Chapitre III

Tableau III.1: Groupe 1 et groupe 2 pour différentes combinaisons (A-B).....	104
Tableau III.2: Comparaison des valeurs prédites et expérimentales de ΔH (kJ/mol H ₂) pour les hydrures ternaires.....	111

Listes des abréviations

Liste des abréviations

ACP :	Analyse en Composantes Principales
AEL :	Alkaline Electrolysis
AG :	Algorithmes Génétiques
ANN :	Artificial Neural Network
CEA :	Commissariat à l'énergie atomique
C_p :	Chaleur spécifique à pression constante [kJ/kg.K]
CR :	Le ratio de contribution
CSC :	capture et stockage du carbone
C_v :	Chaleur spécifique à volume constant [kJ/kg.K]
DM :	datamining
FMO :	Frameworks Métallo-Organiques
GA :	genetic algorithms
IRM :	imagerie médicale (Imagerie par résonance magnétique)
KDD :	Knowledge Discovery in Databases
MLP :	multilayer perceptron
MOFs :	Matériaux Organiques de Frameworks
MSE :	L'erreur quadratique moyenne
PCA :	Principal Component Analysis
PCI :	Pouvoir calorifique inférieur [MJ/kg]
PCS :	Pouvoir calorifique supérieur [MJ/kg]
PEM :	Électrolyse de l'eau à membrane échangeuse de protons
PLS :	moindres carrés partiels
PMC :	perceptron multicouche
RMN :	résonance magnétique nucléaire
RNA :	Réseaux de Neurones Artificiels
RNN :	réseaux de neurones récurrents
SMR :	Steam Methane Reforming
SOEC :	Électrolyse de l'eau à haute température
TCC :	Le ratio de contribution cumulée
WGS :	Water Gas Shift
YSZ :	zirconium stabilisé à l'yttria
Z_A/R_A³ :	La densité électronique atomique
χ :	L'électronégativité de Pauling

Sommaire

Dédicaces.....	I
Remerciements.....	II
Résumé.....	III
Abstract.....	IV
الملخص.....	V
Liste des figures.....	VI
Listes des tableaux.....	VIII
Liste des abréviations.....	IX
Sommaire.....	X
Introduction générale.....	1
Références.....	5

CHAPITRE I : GENERALITES SUR L'HYDROGENE

I.1 Introduction.....	6
I.2 Historique.....	6
I.3 Définition.....	6
I.4 Les principales caractéristiques de l'hydrogène.....	7
I.4.1 Propriétés chimiques.....	8
I.4.2 Propriétés physiques.....	8
I.4.3 Propriétés électroniques.....	9
I.4.4 Propriétés mécaniques.....	9
I.4.5 Isotopes de l'hydrogène.....	11
I.5 L'hydrogène, vecteur d'énergie.....	13
I.6 Production de l'hydrogène.....	13
I.6.1 Reformage du méthane (Steam Methane Reforming SMR).....	14
I.6.1.1 Charges de vaporéformage.....	15
I.6.1.2 Procédé de vaporéformage.....	16
I.6.2 Électrolyse de l'eau.....	16
I.6.2.1 Électrolyse de l'eau alcaline (AEL – Alkaline Electrolysis).....	17
I.6.2.2 Électrolyse de l'eau à membrane échangeuse de protons (PEM).....	19
I.6.2.3 Électrolyse de l'eau à haute température (SOEC).....	20
I.6.3 Gazéification de la biomasse.....	21
I.6.3.1 Gazéification aérobie.....	23

<i>I.6.3.2</i>	<i>Gazéification anaérobie (ou gazéification en milieu anaérobie)</i>	23
<i>I.6.3.3</i>	<i>Gazéification à lit fluidisé</i>	23
<i>I.6.3.4</i>	<i>Gazéification supercritique</i>	23
<i>I.6.3.5</i>	<i>Avantages et inconvénients de gazéification</i>	23
I.6.4	Décomposition thermochimique de l'eau	24
I.6.5	Pyrolyse de la biomasse	25
I.6.6	Électrolyse bactérienne	27
I.6.7	Électrolyse de la vapeur d'eau	27
I.6.8	Thermolyse	28
I.7	Les différentes typologies d'hydrogène	29
I.7.1	L'hydrogène gris	29
I.7.2	L'hydrogène bleu	30
I.7.3	L'hydrogène vert	30
I.7.4	L'hydrogène jaune	30
I.7.5	L'hydrogène turquoise	31
I.8	Stockage de l'hydrogène	31
I.8.1	Stockage sous forme gazeuse	32
I.8.2	Stockage sous forme liquide	34
<i>I.8.2.1</i>	<i>Liquides organiques rechargeables</i>	35
<i>I.8.2.2</i>	<i>Stockage cryogénique</i>	35
I.8.3	Stockage sous forme solide	36
I.8.4	Différents types de matériaux solides pour le stockage d'hydrogène	37
<i>I.8.4.1</i>	<i>Stockage dans des matériaux poreux et/ou nanoporeux</i>	38
<i>I.8.4.2</i>	<i>Stockage sous forme d'hydrures métalliques</i>	40
I.8.5	Avantages et inconvénients de chaque type de stockage	43
I.9	Etats de l'art sur les hydrures métalliques	44
I.10	Conclusion	47
	Références chapitre I	50

CHAPITRE II : METHODES DE CALCUL

II.1	Introduction.....	56
II.2	Réseaux de neurones.....	57
II.2.1	Historique.....	57
II.2.2	Définitions.....	58
II.2.3	Neurone formel.....	59
II.2.4	Réseaux de neurones artificiels (RNA).....	60
II.2.5	Architecture des réseaux de neurones.....	61
II.2.5.1	<i>Réseaux de neurones non bouclés [14].....</i>	61
II.2.5.2	<i>Réseaux de neurones bouclés [14].....</i>	62
II.2.6	Perceptrons multicouches.....	63
II.2.7	Traitement des données.....	63
II.2.8	Apprentissage des réseaux de neurones.....	64
II.2.8.1	<i>Apprentissage supervisé.....</i>	64
II.2.8.2	<i>Apprentissage non supervisé.....</i>	65
II.2.8.3	<i>Apprentissage hybride.....</i>	65
II.2.9	Domaines d'application de réseaux de neurones.....	65
II.2.10	Application du RNA dans le stockage d'hydrogène.....	66
II.3	Algorithmes génétiques.....	67
II.3.1	Historique.....	67
II.3.2	Définitions.....	67
II.3.3	Principe d'un algorithme génétique.....	68
II.3.4	Description détaillée.....	72
II.3.4.1	<i>Codage des données.....</i>	72
II.3.4.2	<i>Génération aléatoire de la population initiale.....</i>	72
II.3.4.3	<i>Gestion des contraintes.....</i>	73
II.3.4.4	<i>Fonction d'évaluation ou fonction de fitness.....</i>	73
II.3.4.5	<i>Opérateur de croisement.....</i>	74
II.3.4.6	<i>Opérateur de mutation.....</i>	78
II.3.5	Domaines d'application des algorithmes génétiques.....	79
II.3.6	Application de l'AG dans le stockage d'hydrogène.....	79
II.4	Analyse en composante principale (ACP).....	80

II.4.1	Historique.....	80
II.4.2	Définitions.....	81
II.4.3	Etapes de l'ACP.....	82
II.4.3.1	<i>Standardisation des données.....</i>	82
II.4.3.2	<i>Calcul de la matrice de covariance.....</i>	82
II.4.3.3	<i>Calcul des valeurs propres et des vecteurs propres.....</i>	83
II.4.3.4	<i>Sélection des composantes principales.....</i>	83
II.4.4	Domaines d'application de l'ACP.....	84
II.4.5	Application de l'ACP dans le stockage d'hydrogène.....	85
II.5	Conclusion.....	86
	Références chapitre II.....	87

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1	Introduction.....	93
III.2	Méthodes de calcul utilisées.....	94
III.2.1	Méthodes sélectives.....	95
III.2.1.1	<i>Analyse en composantes principales (ACP).....</i>	95
III.2.2	Méthodes prédictives.....	97
III.2.2.1	<i>Réseau neuronal artificiel (RNA).....</i>	97
III.3	Résultats et discussions.....	99
III.3.1	Résultats de l'analyse en composantes principales (ACP).....	99
III.3.2	Résultats du réseau de neurones artificiels (RNA).....	107
III.4	Conclusion.....	112
	Références chapitre III.....	113
	Conclusion générale.....	116
	ANNEXE.....	118
	Publications et communications.....	121

Introduction générale

Introduction générale

Au cours des deux dernières décennies, la demande énergétique mondiale a continué à croître considérablement en raison de l'essor économique, de l'urbanisation et de l'industrialisation dans de nombreux pays [1]. Les sources d'énergie fossiles, telles que le pétrole, le gaz naturel et le charbon, ont traditionnellement été les principales sources d'énergie, constituant une grande partie de la consommation mondiale [2].

Toutefois, cette dépendance à ces ressources pose des problèmes de sécurité énergétique, de changement climatique et de durabilité environnementale. Les émissions de gaz à effet de serre (CO₂, CO, N₂O, etc.) provenant de la combustion des énergies fossiles contribuent considérablement au réchauffement planétaire et aux perturbations environnementales [3].

Dans ce contexte, l'hydrogène s'impose comme un vecteur énergétique prometteur pour relever les défis mondiaux. En tant que vecteur flexible, l'hydrogène peut être produit à partir de diverses sources d'énergie, y compris les énergies renouvelables telles que l'énergie solaire, éolienne et hydraulique, ainsi que les sources nucléaires et les combustibles fossiles avec capture et stockage de carbone (CSC) [4].

L'hydrogène offre également une solution de stockage efficace pour l'énergie renouvelable intermittente, permettant de conserver l'électricité produite à partir de sources renouvelables en période de faible demande et de la restituer en période de forte demande. De plus, l'hydrogène peut servir de carburant propre dans les transports, les industries et les applications résidentielles et commerciales, offrant ainsi une alternative aux combustibles fossiles [5].

Pour intégrer l'hydrogène de manière généralisée dans le système énergétique mondial, d'importants investissements dans la production, le stockage, la distribution et les technologies de conversion de l'hydrogène sont nécessaires, ainsi que des politiques gouvernementales favorables. Malgré ces obstacles, l'hydrogène offre un potentiel considérable pour transformer le paysage énergétique mondial vers une économie plus durable, résiliente et décarbonisée [6].

Bien que l'hydrogène soit omniprésent sur Terre à hauteur de 99,98%, en raison de sa capacité à former des liaisons stables avec les éléments non métalliques, il est nécessaire de trouver des méthodes efficaces et durables pour produire de l'hydrogène tout en minimisant son impact environnemental. En outre, l'efficacité de chaque méthode de production, ainsi que les défis liés au stockage, au transport et à la distribution de ce gaz léger et explosif, sont des aspects essentiels à prendre en compte [7].

La **figure 1**, présente la chaîne d'hydrogène, sa production et ses applications.

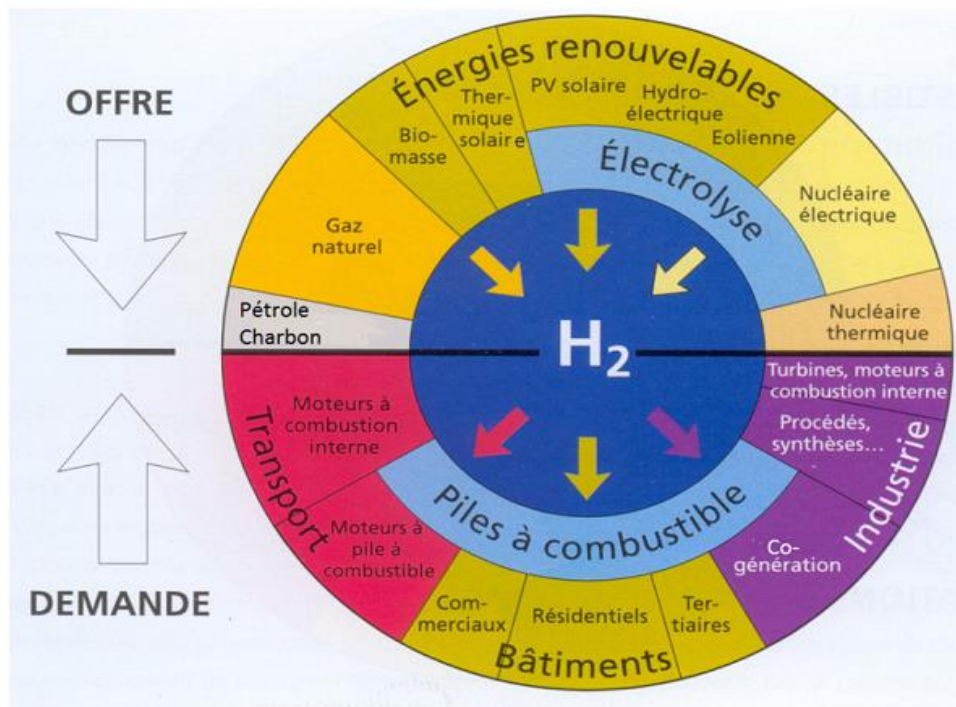


Figure 1 : L'hydrogène, production et leurs applications [8].

En haut du diagramme, nous pouvons voir les diverses méthodes de production d'hydrogène. Il est important de noter que les combustibles fossiles comme le pétrole, le charbon et le gaz naturel jouent un rôle clé dans la production de ce gaz. Plus précisément, le vaporeformage du méthane (composant majeur du gaz naturel) est la technique la plus fréquemment employée pour produire de l'hydrogène à partir de ces sources fossiles. [9].

Toutefois, les sources d'énergie renouvelable ont également une influence notable sur la production d'hydrogène, comme le montre ce diagramme. L'intégration de ces sources d'énergie renouvelable représente une avancée significative dans la production d'hydrogène pur, en réduisant, voire en supprimant, les sous-produits toxiques, tout en misant sur des ressources propres et durables [10].

Depuis plus de deux décennies, l'Algérie s'est engagée dans une politique énergétique innovante axée sur l'essor des énergies renouvelables, mettant en avant l'hydrogène vert comme alternative aux énergies fossiles. Cette stratégie repose sur diverses orientations fondamentales [11].

L'Algérie a lancé divers projets d'énergies renouvelables, notamment des parcs éoliens et solaires. Par exemple, le parc éolien de Kabertene, situé à Adrar, a une capacité de 10 MW et fournit de l'électricité propre. En raison de son ensoleillement constant, le pays dispose d'un potentiel significatif pour des projets solaires. Plus de 20 centrales solaires photovoltaïques ont été construites dans le sud et les

hauts plateaux, offrant une capacité de plus de 350 MW. Parmi ces installations, le parc solaire de Hassi R'mel est l'un des plus grands du pays, et les parcs solaires d'El Kheneg (60 MW) et d'Aïn El Ibel (53 MW) sont des réalisations remarquables. Ces installations transforment l'énergie solaire en électricité.

Selon un rapport de l'Agence Algérienne de Presse du 24 juillet 2023, Sonelgaz a lancé un appel d'offres pour un projet de production de 2000 MW d'énergie solaire photovoltaïque. Ce projet prévoit la construction de quinze centrales solaires dans douze wilayas des régions sud et des hauts plateaux, avec des capacités variant de 80 à 220 MW chacune. Des infrastructures de raccordement au réseau électrique seront aussi mises en place. Cette initiative marque une première étape dans le cadre d'un vaste programme de développement des énergies renouvelables en Algérie, visant une capacité de 15 gigawatts d'énergie solaire photovoltaïque d'ici 2035 [12].

Avec son abondante exposition solaire, ses ressources considérables en gaz naturel et ses infrastructures de distribution existantes, l'Algérie est idéalement positionnée pour produire de l'hydrogène vert (provenant de sources d'énergie renouvelables) ou bleu (provenant de gaz naturel avec capture et stockage de carbone CSC), à des coûts accessibles.

Les parcs éoliens et solaires en Algérie illustrent des progrès significatifs vers l'adoption des énergies renouvelables, réduisant la dépendance aux énergies fossiles et aidant à diminuer les émissions de gaz à effet de serre. Ils renforcent également la sécurité énergétique et créent des emplois dans le secteur des énergies propres, plaçant l'Algérie à la pointe du développement régional et soulignant son engagement pour un avenir énergétique plus durable.

Parallèlement, l'Algérie mise sur l'hydrogène vert comme pilier de sa transition énergétique. Des investissements conséquents sont dirigés vers la recherche et le développement de technologies pour produire de l'hydrogène propre à partir de sources renouvelables [13].

Le pays investit également dans les infrastructures nécessaires pour soutenir la production et l'utilisation de l'hydrogène vert, incluant l'installation d'électrolyseurs et de stations de recharge pour stocker, transporter et distribuer efficacement l'hydrogène produit à partir de sources renouvelables [14].

Sur le plan réglementaire, l'Algérie établit un cadre propice pour stimuler les investissements dans les énergies renouvelables et l'hydrogène vert, offrant des incitations financières, des subventions et des avantages fiscaux aux acteurs impliqués dans ce domaine.

Enfin, l'Algérie vise à nouer des partenariats internationaux pour bénéficier de l'expertise et de l'appui dans les domaines des énergies renouvelables et de l'hydrogène vert. Ces collaborations encouragent le transfert de technologie et l'échange de bonnes pratiques pour accélérer la transition énergétique du pays [15].

L'Algérie envisage de tirer profit de ses avantages pour produire et exporter de l'hydrogène, visant à couvrir près de 10% des besoins européens d'ici 2040, générant des revenus annuels estimés à près de 10 milliards de dollars. Cette initiative coïncide avec les efforts de l'Union européenne pour décarboner son économie, notamment par la création d'une Banque européenne de l'hydrogène, qui sera opérationnelle d'ici fin 2023 pour financer des projets d'hydrogène vert. La stratégie de l'Algérie pour le développement de l'hydrogène inclut la production de types spécifiques, comme l'hydrogène bleu et vert, et prévoit des phases allant de la formation à l'exportation entre 2023 et 2050, en se concentrant aussi sur la création d'emplois durables et de revenus additionnels en dehors des hydrocarbures.

Cette thèse examine et anticipe l'enthalpie de formation des hydrures ternaires en combinant l'analyse en composantes principales (ACP) et les réseaux de neurones artificiels (RNA). L'étude met l'accent sur l'identification des combinaisons d'éléments de transition et leur influence sur la stabilité des hydrures, en explorant l'impact des paramètres atomiques comme le rayon atomique, l'électronégativité de Pauling et la densité électronique atomique. Les résultats sont ensuite comparés à des données de référence pour validation, dans le cadre du stockage de l'hydrogène et des matériaux d'hydrures métalliques.

Cette thèse est structurée en trois grands chapitres, précédés d'une introduction générale et suivis d'une conclusion générale.

Le premier chapitre propose une vue d'ensemble de l'hydrogène, de ses caractéristiques, des différentes méthodes de production et de stockage, ainsi que de son rôle important en tant que vecteur énergétique durable.

Le deuxième chapitre présente les méthodes de calcul utilisées dans notre analyse des bases de données.

Le troisième chapitre porte sur la visualisation et l'interprétation des résultats obtenus.

Enfin, nous concluons notre travail par une synthèse générale intégrant les conclusions des chapitres précédents.

Références

- [1] R. Newell, D. Raimi, S. Villanueva, and B. Prest, “Global energy outlook 2021: Pathways from Paris,” *Resour. Futur.*, vol. 8, 2021.
- [2] S. Cloete, C. A. del Pozo, and Á. J. Álvaro, “System-friendly process design: Optimizing blue hydrogen production for future energy systems,” *Energy*, vol. 259, p. 124954, 2022.
- [3] C. C. Mitigation, “IPCC special report on renewable energy sources and climate change mitigation,” *Renew. Energy*, vol. 20, no. 11, 2011.
- [4] B. Siboni, “United Nations Environment Program (UNEP),” in *Encyclopedia of Sustainable Management*, Springer, 2023, pp. 3840–3843.
- [5] F. Bonciu, “The European Union Hydrogen Strategy as a significant step towards a circular economy,” *Rom. J. Eur. Aff.*, vol. 20, no. 2, pp. 36–48, 2020.
- [6] A. Monforti Ferrario, V. Cigolotti, A. M. Ruz, F. Gallardo, J. García, and G. Monteleone, “Role of Hydrogen in Low-Carbon Energy Future,” *Technol. Integr. Energy Syst. Networks*, pp. 71–104, 2022.
- [7] S. Laursen, J. Chang, W. Medlin, N. Gürmen, and H. S. Fogler, “An extremely brief introduction to computational quantum chemistry,” *Mol. Model. Chem. Eng.*, pp. 1–5, 2004.
- [8] A. T. Alleau, “‘Production d’hydrogène par électrolyse de l’eau’”, Mémento de l’hydrogène, fiche 3.2. 1,” *Révision mai*, vol. 28, pp. 235–250, 2011.
- [9] S. Zhang, Y. Zhang, J. Chen, X. Zhang, and X. Liu, “High yields of hydrogen production from methanol steam reforming with a cross-U type reactor,” *PLoS One*, vol. 12, no. 11, p. e0187802, 2017.
- [10] J. M. Tarascon, “Filière hydrogène: de la production au stockage,” *Chaire Développement durable: Environnement, Énergie et Société*, pp. 1–68, 2011.
- [11] D. Hamiti and S. Bouzadi-daoud, “La Strategie Algerienne De Transition Energetique Conformement Au Programme De Developpement Des Energies Renouvelables Et D’efficacite Energetique: Etat Des Lieux Et Perspectives De Developpement.,” 2021.
- [12] D. A. SMAI and M. L. Zahi, “Les Potentialites De L’algerie En Energies Renouvelables,” *Rech. économiques Manag.*, vol. 19, pp. 1112–7902, 2016.
- [13] H. N. Dinh, “Clean Hydrogen Production R&D at NREL,” National Renewable Energy Laboratory (NREL), Golden, CO (United States), 2023.
- [14] Y. Terrouche, “La nouvelle politique de diversification d’exportation hors hydrocarbure en Algérie.” Université Mouloud Mammeri, 2021.
- [15] Z. Abada and M. Bouharkat, “Study of management strategy of energy resources in Algeria,” *Energy Reports*, vol. 4, pp. 1–7, 2018.

Chapitre I

Généralités sur l'hydrogène

I.1 Introduction

L'intérêt croissant pour l'hydrogène en tant que nouvelle source d'énergie découle de la nécessité de transition vers des solutions énergétiques durables et décarbonées. L'hydrogène présente des caractéristiques uniques qui en font un vecteur énergétique polyvalent, offrant des opportunités significatives pour atténuer les défis liés aux émissions de gaz à effet de serre et à la dépendance aux combustibles fossiles.

Dans ce chapitre, on va présenter brièvement le développement de l'utilisation de l'hydrogène depuis sa découverte à ce jour, les propriétés physiques, chimiques, électroniques et mécaniques de cet élément et les différentes techniques de production et de stockage.

I.2 Historique

Cette chronologie met en lumière l'évolution de la compréhension et de l'utilisation de l'hydrogène au fil du temps.

- ✚ **1766** : Henry Cavendish isole l'hydrogène lors d'expériences sur l'acide [1].
- ✚ **1783** : Antoine Lavoisier nomme l'élément "hydrogène" en combinant les mots grecs signifiant « eau » et « générateur »[2].
- ✚ **1783** : Les frères Montgolfier utilisent de l'hydrogène pour gonfler leur première montgolfière [3].
- ✚ **19e siècle** : L'hydrogène est utilisé dans l'industrie chimique, notamment pour la production d'ammoniac [4].
- ✚ **1960s** : La NASA utilise l'hydrogène liquide comme carburant pour les fusées [4].
- ✚ **21e siècle** : L'hydrogène gagne de l'importance dans le contexte de la transition énergétique et des piles à combustible [5].
- ✚ **2020s** : Recherche intense sur la production d'hydrogène vert et son utilisation dans le stockage d'énergie [6].

I.3 Définition

L'hydrogène, est l'élément chimique portant le numéro atomique 1 dans le tableau périodique de Mendeleiev, de symbole H, découvert et isolé par le pionnier Henry Cavendish scientifique au XVIIIe siècle [1]. L'hydrogène joue un rôle fondamental dans la chimie et la physique, tout en émergeant aujourd'hui comme un protagoniste clé dans la quête de solutions énergétiques durables.

I.4 Les principales caractéristiques de l'hydrogène

L'hydrogène, situé au premier rang du tableau périodique, se caractérise par une structure simple constituée d'un électron et d'un proton. Cet élément présente un double intérêt : d'une part, le dihydrogène offre des avantages pratiques significatifs, envisagé comme une source de carburant futuriste, efficace et écologique. D'autre part, il existe un potentiel, bien que lointain, de maîtriser la fusion nucléaire des noyaux d'hydrogène, qui est à l'origine de l'énergie solaire [7]. Bien que l'hydrogène soit l'élément le plus répandu sur Terre, il ne représente pas une source d'énergie primaire, malgré quelques émissions naturelles très limitées [8].

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
K	1 1^1_1H Hydrogène 1,01																	2 2^4_2He Hélium 4,00	
L	2 3^7_3Li Lithium 6,94	4^9_4Be Béryllium 9,01											11 5^{11}_5B Bore 10,8	12 6^{12}_6C Carbone 12,0	14 7^{14}_7N Azote 14,0	16 8^{16}_8O Oxygène 16,0	19 9^{19}_9F Fluor 18,0	20 10^{20}_{10}Ne Neon 20,2	
M	3 11^{23}_{11}Na Sodium 23,0	12^{24}_{12}Mg Magnésium 24,3											13 13^{27}_{13}Al Aluminium 27,0	14 14^{28}_{14}Si Silicium 28,1	15 15^{31}_{15}P Phosphore 31,0	16 16^{32}_{16}S Soufre 32,1	17 17^{35}_{17}Cl Chlore 35,5	18 18^{40}_{18}Ar Argon 39,9	
N	4 19^{39}_{19}K Potassium 39,1	20^{40}_{20}Ca Calcium 40,1	21^{45}_{21}Sc Scandium 45,0	22^{48}_{22}Ti Titane 47,9	23^{51}_{23}V Vanadium 50,9	24^{52}_{24}Cr Chrome 52	25^{55}_{25}Mn Manganèse 54,9	26^{56}_{26}Fe Fer 55,8	27^{59}_{27}Co Cobalt 58,9	28^{58}_{28}Ni Nickel 58,7	29^{63}_{29}Cu Cuivre 63,5	30^{64}_{30}Zn Zinc 65,4	31 31^{69}_{31}Ga Gallium 69,7	32 32^{74}_{32}Ge Germanium 72,6	33 33^{75}_{33}As Arsenic 74,9	34 34^{80}_{34}Se Sélénium 79,0	35 35^{79}_{35}Br Brome 79,9	36 36^{84}_{36}Kr Krypton 83,8	
O	5 37^{85}_{37}Rb Rubidium 85,5	38^{88}_{38}Sr Strontium 87,6	39^{89}_{39}Y Yttrium 88,9	40^{90}_{40}Zr Zirconium 91,2	41^{93}_{41}Nb Niobium 92,9	42^{98}_{42}Mo Molybdène 95,9	43^{98}_{43}Tc Technétium 99,0	44^{102}_{44}Ru Ruthénium 101,1	45^{103}_{45}Rh Rhodium 102,9	46^{106}_{46}Pd Palladium 106,4	47^{107}_{47}Ag Argent 107,9	48^{114}_{48}Cd Cadmium 112,4	49 49^{115}_{49}In Indium 114,8	50 50^{120}_{50}Sn Étain 118,7	51 51^{121}_{51}Sb Antimoine 121,8	52 52^{128}_{52}Te Tellure 127,6	53 53^{127}_{53}I Iode 126,9	54 54^{129}_{54}Xe Xénon 131,3	
P	6 55^{133}_{55}Cs Césium 132,9	56^{138}_{56}Ba Baryum 137,3	*	72^{180}_{72}Hf Hafnium 178,5	73^{181}_{73}Ta Tantale 180,9	74^{184}_{74}W Tungstène 183,9	75^{185}_{75}Re Rhenium 186,2	76^{192}_{76}Os Osmium 190,2	77^{193}_{77}Ir Iridium 192,2	78^{195}_{78}Pt Platine 195,1	79^{197}_{79}Au Or 197,0	80 80^{202}_{80}Hg Mercure 200,6	81 81^{205}_{81}Tl Thallium 204,4	82 82^{208}_{82}Pb Plomb 207,2	83 83^{209}_{83}Bi Bismuth 209,0	84 84^{210}_{84}Po Polonium 210	85 85^{218}_{85}At Astate 210	86 86^{222}_{86}Rn Radon 222	
Q	7 87^{223}_{87}Fr Francium 223	88^{226}_{88}Ra Radium 226,1	**	104^{260}_{104}Rf Rutherfordium 260	105^{260}_{105}Db Dubnium 260	106^{260}_{106}Sg Seaborgium 260	107^{261}_{107}Bh Bohrium 261	108^{265}_{108}Hs Hassium 265	109^{266}_{109}Mt Meitnerium 266	110^{269}_{110}Ds Darmstadtium 281,7	111^{272}_{111}?? ??								
	* Lanthanides :																		
		139 57 La Lanthane 139,9	140 58 Ce Cérium 140,1	141 59 Pr Praséodyme 140,9	144 60 Nd Néodyme 144,2	145 61 Pm Prométhium 145	152 62 Sm Samarium 150,4	153 63 Eu Europium 152,0	158 64 Gd Gadolinium 157,3	159 65 Tb Terbium 158,9	162 66 Dy Dysprosium 162,5	165 67 Ho Holmium 164,9	166 68 Er Erbium 167,3	169 69 Tm Thulium 168,9	174 70 Yb Ytterbium 173,0	175 71 Lu Lutétiem 175,0			
	** Actinides :																		
		227 89 Ac Actinium 227	232 90 Th Thorium 232	231 91 Pa Protactinium 231	238 92 U Uranium 238,0	237 93 Np Néptunium 237	239 94 Pu Plutonium 242	243 95 Am Américium 243	247 96 Cm Curium 247	249 97 Bk Berkélium 249	251 98 Cf Californium 251	254 99 Es Einsteinium 254	253 100 Fm Fermium 253	256 101 Md Mendelevium 256	254 102 No Nobelium 254	257 103 Lw Lawrencium 257			

$\overset{A}{Z}\text{X}$ ← nombre de masse
 $\overset{A}{Z}\text{X}$ ← symbole de l'élément
 xxxxxx ← nom de l'élément
 mmmm ← masse molaire atomique en g / mol

$\overset{A}{Z}\text{X}$ liquide $\overset{A}{Z}\text{X}$ gazeux $\overset{A}{Z}\text{X}$ artificiel Non métaux

Figure I.1: l'hydrogène dans le tableau périodique des éléments chimiques [9].

C'est l'élément le plus répandu dans l'univers. On trouve 89 % d'hydrogène dans l'univers, ce qui en fait le principal composant du soleil, une gigantesque sphère de gaz chaud : 92 % d'hydrogène, 7 % d'hélium et 1 % d'éléments lourds. [9].

Cependant, l'hydrogène libre est rare sur notre planète. En raison de sa nature extrêmement légère (il est identifié comme l'élément le plus léger dans le tableau périodique des éléments), il tend à s'échapper de l'attraction de la Terre. Bien qu'il soit le troisième élément le plus répandu dans la croûte terrestre, derrière l'oxygène et le silicium, il ne représente que 1% de l'atmosphère de la Terre sous sa forme libre. L'hydrogène est nettement plus présent sous forme combinée, où il est majoritairement associé à l'oxygène formant l'eau (présente dans les lacs, les rivières, les glaciers,

les mers et les océans) ou lié au carbone, au soufre et à l'azote dans divers composés comme les hydrocarbures et la matière organique végétale et animale [9]. L'hydrogène joue un rôle crucial dans le maintien de la vie, constituant 10 % de la masse corporelle humaine [9].

L'une des propriétés les plus remarquables de l'hydrogène réside dans sa polyvalence chimique. Il peut former des liaisons avec divers éléments, contribuant ainsi à la composition de nombreux composés chimiques. Lorsqu'il réagit avec l'oxygène, l'hydrogène forme de l'eau, une réaction qui, en plus de sa simplicité, souligne son caractère propre [10].

I.4.1 Propriétés chimiques

Les propriétés chimiques de l'hydrogène sont vastes et déterminent son comportement réactif au sein de diverses réactions chimiques. L'hydrogène est hautement réactif en raison de son électron unique dans la couche électronique externe. En conditions normales, il forme la molécule diatomique H₂ [11].

L'élément réagit vigoureusement avec l'oxygène pour former de l'eau, une réaction qui est à la base de la combustion de l'hydrogène. Cette réaction est représentée par l'équation chimique fondamentale [11] :



L'hydrogène réagit également avec des métaux pour former des hydrures. Par exemple, avec le lithium, il forme de l'hydruire du lithium [10] :



De plus, l'hydrogène peut réagir avec les composés carbonés pour former des hydrocarbures. La réaction de l'hydrogène avec le dioxyde de carbone pour produire du méthane, un processus connu sous le nom de méthanisation, est un exemple clé dans le domaine de la chimie du gaz de synthèse [10] :



Ces réactions illustrent la polyvalence de l'hydrogène dans des contextes variés, de la production d'eau à sa capacité à former des composés complexes.

I.4.2 Propriétés physiques

Les propriétés physiques de l'hydrogène jouent un rôle essentiel dans sa compréhension et son utilisation. À température et pression ambiantes, l'hydrogène se présente sous forme de gaz diatomique incolore et inodore. Ses caractéristiques clés comprennent un point d'ébullition extrêmement bas, situé à -252,87 °C (20,28 K), et un point de fusion de -259,16 °C (13,81 K) [12].

En termes de masse molaire, l'hydrogène affiche une valeur d'environ 2,02 g/mol. Sa densité à température ambiante est d'environ 0,08988 g/l [10].

La nature gazeuse de l'hydrogène à température ambiante peut être attribuée à son faible point d'ébullition et de fusion. En raison de ces propriétés, il peut devenir liquide ou solide à des températures extrêmement basses.

Ces propriétés physiques fondamentales de l'hydrogène sont cruciales pour comprendre son comportement dans diverses conditions et applications.

I.4.3 Propriétés électroniques

Les propriétés électroniques de l'hydrogène sont importantes pour comprendre son comportement en chimie et en physique. L'hydrogène a un électron unique dans son orbitale 1s, et cela influence ses propriétés électroniques de manière significative [10].

La configuration électronique de l'hydrogène est $1s^1$, indiquant un seul électron dans la couche électronique la plus externe. Cela en fait l'élément le plus simple sur le plan électronique. L'affinité électronique de l'hydrogène est d'environ 72,769 kJ/mol, mesurée comme l'énergie libérée lorsqu'un électron supplémentaire est ajouté à un atome d'hydrogène isolé. Le potentiel d'ionisation de l'hydrogène, mesurant l'énergie nécessaire pour retirer un électron de l'atome d'hydrogène, est d'environ 13,598 eV [13].

Ces propriétés électroniques sont fondamentales pour comprendre comment l'hydrogène interagit avec d'autres éléments et participe à diverses réactions chimiques.

I.4.4 Propriétés mécaniques

L'hydrogène, principalement rencontré sous forme gazeuse à température ambiante, n'a pas de propriétés mécaniques classiques comme la dureté ou la résistance à la traction dans le sens traditionnel, car il n'a pas de phase solide à ces conditions normales. Cependant, il est possible de discuter des propriétés mécaniques associées à des formes spécifiques de l'hydrogène ou à des conditions particulières.

Le module de Young de l'hydrogène gazeux, qui mesure sa rigidité élastique à la compression ou à l'expansion, est d'environ 3×10^{10} Pa à une température de 298 K [12]. Cela peut être pertinent dans des contextes tels que la modélisation des propriétés élastiques du gaz dans des applications spécifiques.

En termes de résistance à la traction, l'hydrogène peut être impliqué dans des processus où sa manipulation en tant que gaz peut être soumise à des contraintes mécaniques. Par exemple, dans les systèmes de stockage d'hydrogène, la pressurisation des réservoirs est un aspect mécanique à considérer [14]. En résumé, l'hydrogène incarne un élément aux propriétés uniques, de la polyvalence chimique à son rôle émergent en tant que vecteur énergétique, ouvrant la voie à une ère potentielle de solutions énergétiques durables.

Le **tableau I.1** regroupe les principales propriétés physiques, chimiques, électroniques et mécaniques de l'hydrogène.

Tableau I.1: propriétés physiques, chimiques, électroniques et mécaniques de l'hydrogène.

Propriétés	Description/ Valeur	Réf
Point d'ébullition ($T_{\text{éb}}$)	-252,87 °C (20,28 K)	[12]
Point de fusion (T_{fus})	-259,16 °C (13,81 K)	[12]
Température de solidification (T_s)	14 K	[15]
Température critique (T_C)	33,3 K	[15]
Pouvoir calorifique inférieur (PCI)	120 MJ/kg	[15]
Pouvoir calorifique supérieur (PCS)	142 MJ/kg	[15]
Energie d'évaporation	445 kJ/kg	[15]
Energie théorique de liquéfaction	14112 kJ/kg	[15]
Chaleur spécifique à pression constante C_p	14,3 kJ/kg K	[15]
Chaleur spécifique à volume constant C_v	10,3 kJ/kg K	[15]
Température d'auto inflammation dans l'air	858 K	[15]
Température de flamme dans l'air à 300K	2318 K	[15]
Limites d'inflammabilité dans l'air	4 – 75 (% vol)	[15]
Limites de détonation dans l'air	13 – 65 (% vol)	[15]
Energie minimal d'inflammation (E_{MI})	0,020 mJ	[15]
Coefficient de diffusion dans l'air	0,61 cm/s	[15]
Vitesse de flamme dans l'air	260 cm/s	[15]
Vitesse de détonation dans l'air	2,0 km/s	[15]
Masse molaire (M)	Environ 2,02 g/mol	[10]
État à température ambiante	Gaz diatomique	[10]
Densité relative (à l'air)	0.07	[12]
Rayon atomique (R_A)	25pm	[12]
Distance interatomique	74pm	[12]
Electronégativité de Pauling (χ)	2.1	[12]
Masse volumique (ρ)	$0,0899 \cdot 10^{-3} \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ à 20°C	[12]
Réactivité	Hautement réactif	[2]
Configuration électronique	$1s^1$	[10]
Affinité électronique (AE)	72,769 kJ/mol	[13]
Potentiel d'ionisation (EI)	13,598 eV	[13]
Energie de première ionisation	$1311 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	[13]
Module de Young (E)	$3 \times 10^{10} \text{Pa}$ (à 298 K)	[12]
Résistance à la traction (R_m)	100 à 400 MPa	[14]

I.4.5 Isotopes de l'hydrogène

L'hydrogène se décline en trois isotopes majeurs : le protium (^1H), le deutérium (^2H) et le tritium (^3H). Leurs caractéristiques physiques, telles que la masse molaire, le point d'ébullition PE° et le point de fusion PF° , varient entre ces isotopes.

Le tableau suivant regroupe les propriétés des isotopes de l'hydrogène.

Tableau I.2: propriétés des isotopes de l'hydrogène [9].

isotope	symbole	Abondance (%)	Masse molaire (g/mol)	PE(°C)	Enthalpie de dissociation (kJ/mol)	Radioactivité
Protium	H	99.985	H ₂ (2.02)	-252.55	436	-
Deutérium	D	0.015	D ₂ (4.03)	-249.25	443	-
Tritium	T	10 ⁻¹⁵	T ₂ (6.03)	-247.95	447	T _{1/2} =12.3ans

Ainsi, en raison de ces variations, les caractéristiques des composés formés par ces isotopes (par exemple, différents types d'eau : H₂O, D₂O, T₂O) diffèrent également [9]. Bien que leurs propriétés chimiques soient semblables, lorsqu'un composé contenant du protium, du deutérium ou du tritium est ingéré par un organisme, il est métabolisé de la même manière [9].

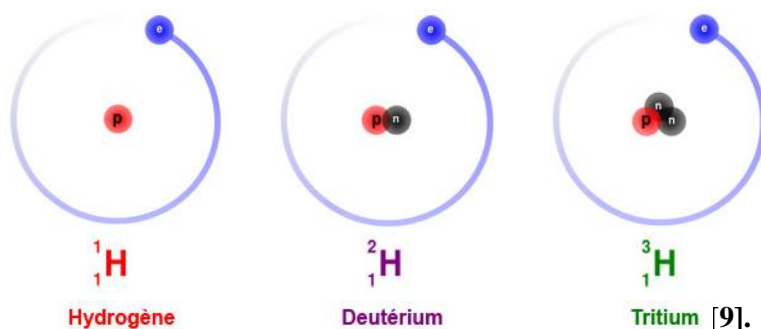


Tableau I.3: propriétés physiques des oxydes des isotopes (H₂O, D₂O, T₂O) [9].

Composé (eau)	symbole	Masse molaire (g/mol)	Masse volumique (g/ml)	PF(C°)	PE(C°)
Eau ordinaire	H ₂ O	18	1	0	100.0
Eau deutérée	D ₂ O	20	1.11	3.8	101.4
Eau tritiée	T ₂ O	22	1.21	4.5	101.5

Le tritium est un isotope radioactif caractérisé par sa capacité à se former de manière naturelle au sein de notre atmosphère avec un $T_{1/2} = 12.3$ ans [9]. Ce processus se déroule lorsque les neutrons issus des rayons cosmiques, ces particules énergétiques venues de l'espace, entrent en collision avec les atomes d'azote présents dans l'air qui nous entoure. Cette interaction unique entre les rayons cosmiques et l'azote atmosphérique est à l'origine de la création du tritium.



On peut également produire le tritium à travers une réaction nucléaire impliquant du lithium (${}^6\text{Li}$). Cette transformation se réalise sous l'effet d'une interaction spécifique entre le lithium et des particules ou radiations appropriées, conduisant à la création du tritium [9].



La radioactivité du tritium est de type β^- (émission d'électron) est donnée par la réaction de désintégration suivante :



Le tritium est employé en tant que traceur radioactif dans le domaine pharmaceutique et pour les recherches en biologie. Ses atouts incluent [9]:

- L'émission d'électrons de faible énergie par le tritium, minimisant ainsi les dommages aux tissus biologiques.
- Sa capacité à traverser efficacement les tissus, permet d'obtenir des images de haute précision.
- Sa non-accumulation dans les tissus, grâce à une élimination rapide de l'organisme, et son absence de toxicité.

Ortho et para-hydrogène : désignent deux formes distinctes de la molécule d'hydrogène (H_2), différenciées par l'orientation de leurs spins nucléaires. À l'instar de l'électron, le proton possède un spin avec une valeur de $1/2$, qui joue un rôle crucial en résonance magnétique nucléaire (RMN), une technique fondamentale pour l'analyse structurale des molécules contenant de l'hydrogène et utilisée en imagerie médicale, notamment dans les IRM.

Dans la forme orthohydrogène (OH_2), les spins des deux protons sont alignés dans la même direction, tandis que dans la forme parahydrogène (PH_2), ces spins sont orientés en sens opposés. À température ambiante, la molécule d'hydrogène se compose d'environ 75% d'ortho-hydrogène et 25% de para-hydrogène. Cependant, lorsque la température chute significativement, la proportion de para-hydrogène peut atteindre jusqu'à 100%, illustrant la sensibilité de ces proportions aux conditions thermiques [9].

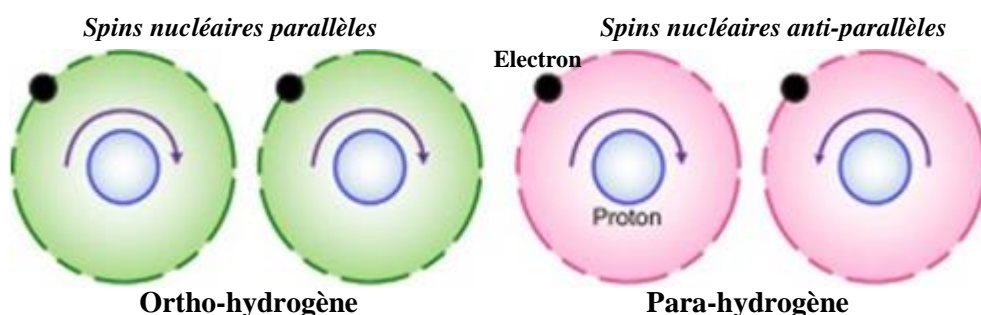


Figure I.3: Direction de spin de deux électrons dans l'ortho et le para-hydrogène [9].

La conversion d'ortho-hydrogène (O_2H_2) en para-hydrogène (P_2H_2) libère de l'énergie, ce qui caractérise cette réaction comme exothermique. Bien que ces deux formes d'hydrogène partagent des propriétés chimiques identiques, leurs attributs physiques présentent de légères variations [9].

I.5 L'hydrogène, vecteur d'énergie

En tant que vecteur énergétique, l'hydrogène est au centre des recherches sur les solutions énergétiques durables. Sa production peut être réalisée par diverses méthodes, telles que le reformage du gaz naturel, l'électrolyse de l'eau ou la gazéification de la biomasse [16]. L'hydrogène est envisagé comme une alternative prometteuse pour le stockage et le transport d'énergie, en particulier dans le contexte des énergies renouvelables [5].

Cependant, son utilisation massive pose des défis, notamment en termes de stockage et de distribution. Les recherches actuelles se concentrent sur le développement de technologies innovantes pour surmonter ces obstacles et maximiser l'efficacité de l'hydrogène en tant que source d'énergie [17].

I.6 Production de l'hydrogène

L'une des propriétés clés de l'hydrogène est sa capacité à être produit à partir de diverses sources, notamment l'électrolyse de l'eau alimentée par des énergies renouvelables [18]. Cette méthode de production permet de produire de l'hydrogène propre, contribuant ainsi à réduire l'empreinte carbone globale. Par ailleurs, l'hydrogène peut être extrait de ressources fossiles via des procédés de captage et de stockage du carbone (CSC) [19]. Cette approche, bien que suscitant des débats sur son impact environnemental net, offre une transition graduelle vers une économie à faibles émissions de carbone.

L'utilisation de l'hydrogène comme source d'énergie s'étend à une variété d'applications, de la mobilité durable à la production industrielle et à la génération d'électricité [20]. Les piles à combustible, par exemple, exploitent l'hydrogène pour produire de l'électricité de manière propre, avec de l'eau comme seul sous-produit [21]. Cette technologie prometteuse alimente déjà des véhicules à hydrogène et trouve des applications croissantes dans des secteurs tels que l'aérospatiale et les systèmes de secours d'énergie.

Cependant, des défis substantiels subsistent, notamment le coût de production, le stockage efficace et la distribution généralisée [22]. Les avancées technologiques dans ces domaines sont cruciales pour rendre l'hydrogène économiquement viable et accessible à grande échelle. De plus, la recherche explore des moyens novateurs de stocker l'hydrogène, y compris dans des matériaux tels que les hydrures métalliques, ouvrant ainsi de nouvelles perspectives pour son utilisation sécurisée et efficace [23].

La production d'hydrogène peut se faire par plusieurs méthodes et techniques.

La **figure I.4** schématise les différentes techniques de production de l'hydrogène.

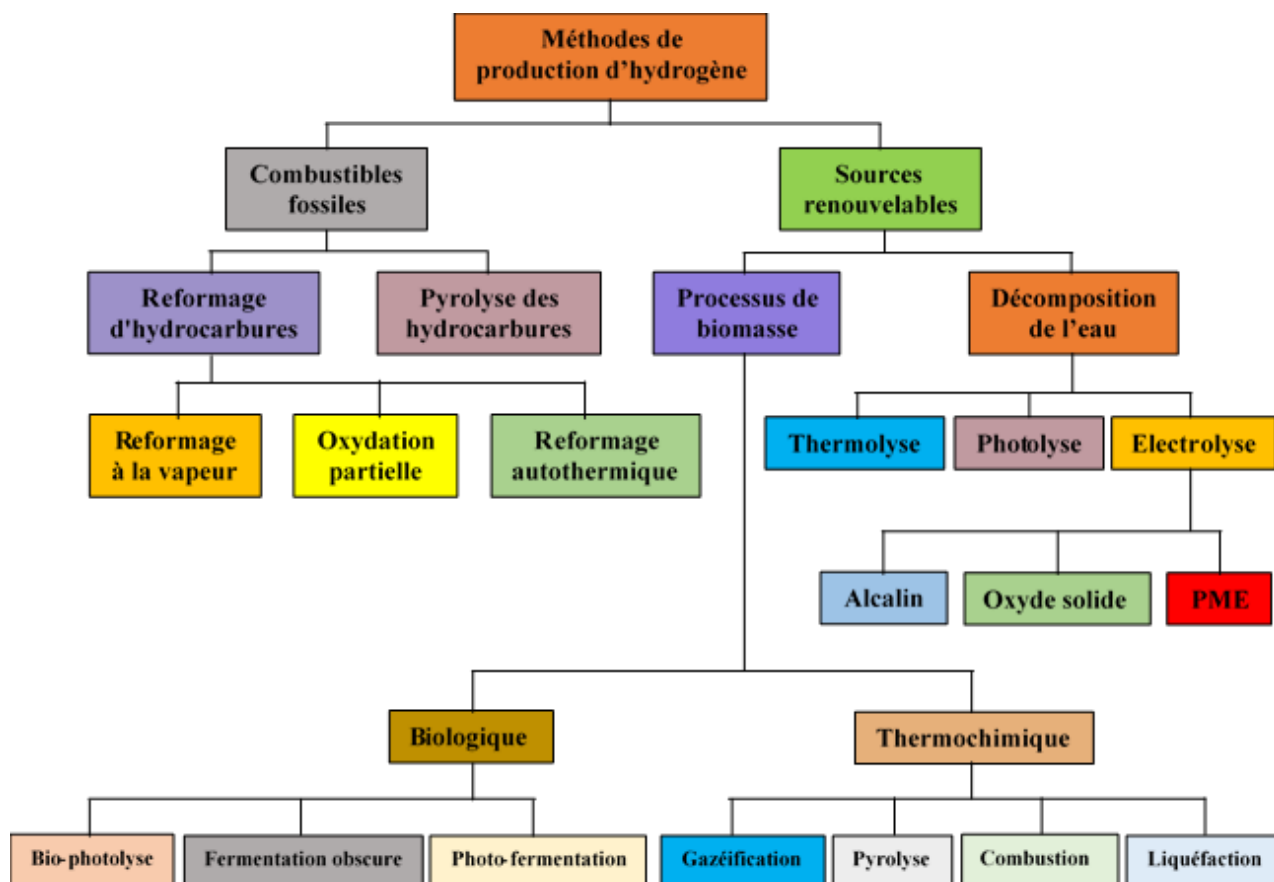


Figure I.4: Diverses méthodes de production d'hydrogène [24].

I.6.1 Reformage du méthane (Steam Methane Reforming SMR)

Le reformage du méthane (appelé aussi vaporéformage) est le processus le plus courant pour produire de l'hydrogène à partir du méthane (CH₄) (**figure I.5**). Il implique la réaction du méthane avec de la vapeur d'eau à des températures élevées (840 à 950°C), et à une pression de (20 à 30 bar), produisant de l'hydrogène et du dioxyde de carbone (CO₂)[25].

Les formules chimiques de ce processus sont les suivantes :

Reformage du méthane à la vapeur :



Cette équation représente la réaction chimique dans laquelle le méthane (CH₄) réagit avec de la vapeur d'eau (H₂O) pour produire du monoxyde de carbone (CO) et de l'hydrogène (H₂). Le gaz de synthèse ainsi obtenu est riche en hydrogène et peut être utilisé dans divers processus industriels, notamment la production d'ammoniac et la fabrication de carburants à base d'hydrogène [25].

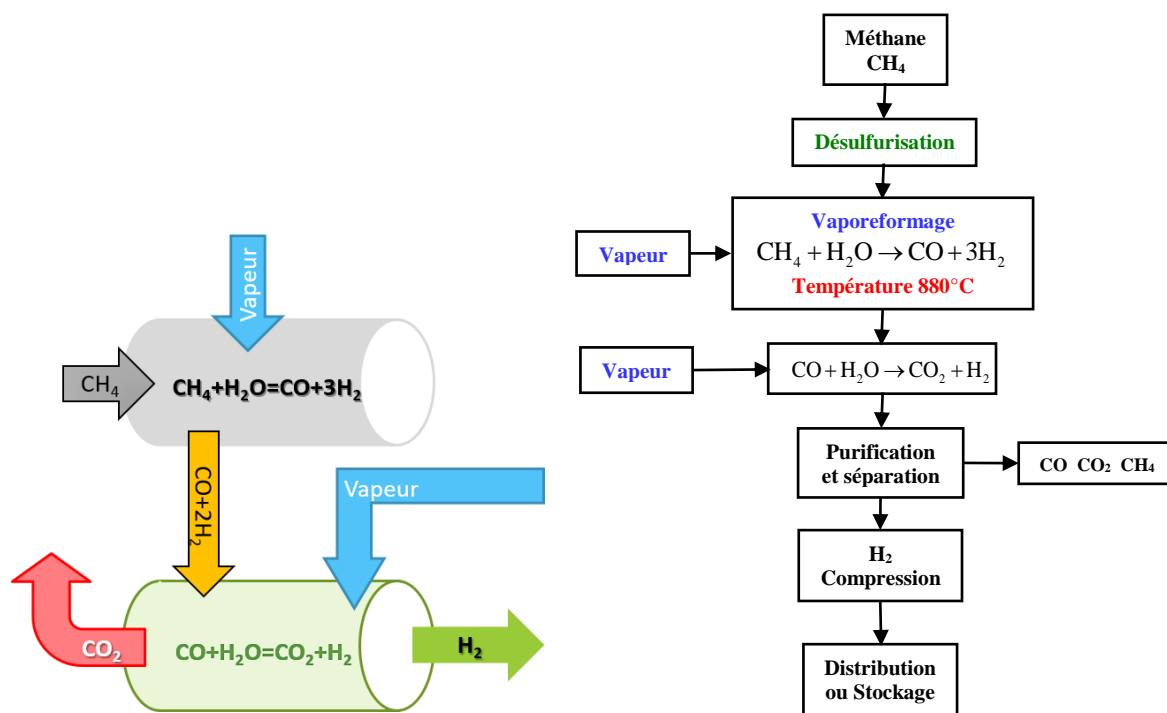


Figure I.5: Procédé de reformage du méthane (vaporeformage) [25].

Cette réaction est favorisée en présence d'un catalyseur, généralement à base de nickel, et est couramment utilisée à grande échelle pour la production industrielle d'hydrogène.

Le gaz de synthèse obtenu est ensuite traité pour récupérer l'hydrogène pur.

La réaction de vaporeformage est suivie d'une réaction dite la réaction de déplacement de l'eau, ou « Water Gas Shift » (WGS), qui consiste à convertir le monoxyde de carbone CO en dioxyde de carbone CO₂ selon l'équilibre suivant [25]:



Lorsque le ratio H₂O/CO atteint 3, la réaction se déroule de manière complète à une température débutant à 250°C. Cependant, si la concentration en eau est inférieure, des réactions secondaires peuvent survenir, entraînant la création d'hydrocarbures ou de composés contenant de l'oxygène [25].

Le reformage du méthane (SMR) est largement utilisé dans l'industrie en raison de son efficacité et de son coût relativement bas. Cependant, la principale préoccupation est la production de dioxyde de carbone en tant que sous-produit, ce qui peut nécessiter des étapes supplémentaires pour la capture ou la gestion du CO₂ afin de réduire l'impact environnemental [25].

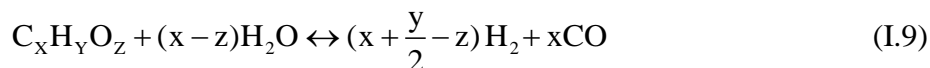
1.6.1.1 Charges de vaporeformage

Les carburants couramment employés sont des hydrocarbures légers, comprenant du gaz naturel, du GPL et du naphta, ayant des points d'ébullition allant de 200 à 220°C. On peut aussi utiliser des alcools tels que le méthanol ou l'éthanol. Ces divers carburants hydrocarbonés contiennent

généralement du soufre, nuisible au catalyseur utilisé dans le processus de vaporéformage. Avant d'entamer le vaporéformage, il est nécessaire de désulfurer le carburant pour réduire sa teneur en soufre à moins de 0,5 ppm en masse. La désulfuration consiste à faire réagir le carburant avec de l'hydrogène pour produire des hydrocarbures et du sulfure d'hydrogène. [26].

1.6.1.2 Procédé de vaporéformage

Après la désulfuration de la charge, la réaction globale de reformage à la vapeur s'établit comme suit :



Au cours de cette réaction, plusieurs réactions secondaires se produisent, aboutissant à la création de méthane (CH₄), de dioxyde de carbone (CO₂), et de carbone (C). La quantité d'hydrogène générée est influencée par la nature de la charge introduite dans le processus de vaporéformage [27].

Des compositions type des gaz en sortie de vaporéformage sont données dans le **tableau I.4**.

Tableau I.4: Composition des gaz suite au reformage à la vapeur selon les types de charges employées. (Pression : 24 bars, température : 850°C, H₂O/C=4) [26].

Matière première	Méthane	Gaz naturel	GPL	Naphta
Composition (% vol)				
CH ₄	3.06	2.91	2.39	2.12
CO	12.16	12.62	13.62	14.17
CO ₂	9.66	10.40	12.73	14.19
H ₂	75.12	73.98	71.86	69.52
N ₂	-	0.09	-	-
Rapport molaire H ₂ O/CO+H ₂	0.36	0.38	0.46	0.51

1.6.2 Électrolyse de l'eau

L'eau est la matière première la plus abondante et peut être exploitée pour la production de l'hydrogène par électrolyse.

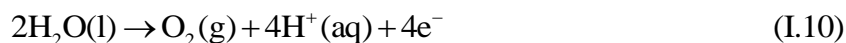
Cette technique est la plus efficace, cependant très endothermique et nécessite un apport énergétique [28].

L'électrolyse de l'eau est un processus électrochimique qui divise l'eau (H₂O) en ses composants, à savoir l'oxygène (O₂) et l'hydrogène (H₂), en utilisant une source d'électricité [5]. Ce processus se produit dans une cellule électrolytique composée d'une anode et d'une cathode immergées dans l'eau [29].

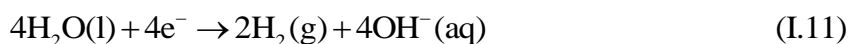
La dissociation de l'eau demande une quantité d'électricité variée entre 53,4 à 70,1 kWh.kg⁻¹ de H₂ à 1 atm à 25°C, avec un rendement compris entre 56 et 73% [19].

Les réactions chimiques fondamentales sont :

À l'anode (oxydation) :



À la cathode (réduction) :



Réaction globale :



Cette technique est très intéressante du point de vue écologique (absence d'émission de gaz à effet de serre), mais le prix de production par cette voie est plus élevé que le vaporeformage (trois à quatre fois) [30].

L'adoption des sources d'énergie renouvelable, incluant l'hydroélectricité, l'énergie éolienne, et l'énergie solaire, pour produire de l'électricité offre des bénéfices environnementaux significatifs. Le coût associé à la production d'hydrogène par électrolyse dépend étroitement du prix de l'électricité utilisée ainsi que de la méthode employée pour sa génération.[30].

L'électrolyse de l'eau peut être réalisée dans des conditions acides, alcalines ou neutres. L'électrolyse alcaline utilise une solution d'hydroxyde de potassium (KOH) ou de sodium (NaOH), tandis que l'électrolyse acide utilise une solution d'acide sulfurique (H₂SO₄). L'électrolyse neutre est effectuée dans l'eau pure sans ajout d'électrolyte [31].

1.6.2.1 Électrolyse de l'eau alcaline (AEL – Alkaline Electrolysis)

Depuis que le phénomène de l'électrolyse a été découvert par Troostwijk et Diemann en 1789 [32], l'électrolyse alcaline est devenue une technologie bien établie pour la production d'hydrogène jusqu'à la plage des mégawatts. Elle constitue la technologie électrolytique la plus étendue au niveau commercial dans le monde [33]. Cette méthode implique l'introduction de deux électrodes dans un électrolyte alcalin liquide constitué d'une solution de potasse caustique avec une concentration de 20 à 30 % de KOH. Les électrodes sont séparées par une barrière (**Figure I.6**), qui a pour but d'isoler les gaz générés les uns des autres pour garantir l'efficacité et la sécurité. Cette barrière doit également permettre le passage des ions hydroxyde et des molécules d'eau.

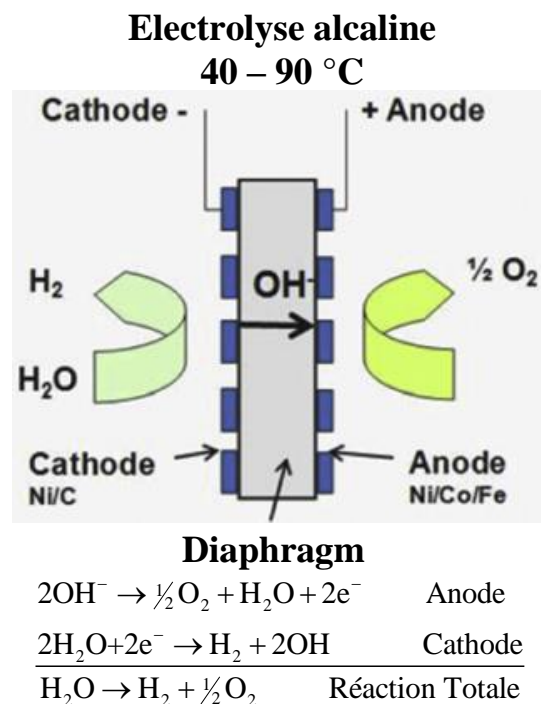


Figure I.6: Principe de fonctionnement d'un électrolyseur de l'eau alcaline [31].

L'électrolyse de l'eau alcaline présente des avantages tels que :

- ✓ Coût : L'électrolyse de l'eau alcaline est souvent moins coûteuse que d'autres méthodes d'électrolyse en raison de l'utilisation d'électrolytes et de matériaux moins coûteux.
- ✓ Facilité d'utilisation : Les électrolyseurs alcalins sont relativement simples à construire et à entretenir, ce qui les rend adaptés à une variété d'applications.

Trois problèmes majeurs sont généralement associés aux électrolyseurs alcalins :

Une faible plage de charge partielle, une densité de courant limitée et une basse pression de fonctionnement [31].

- × Premièrement, le diaphragme ne parvient pas à empêcher complètement les gaz produits de se diffuser à travers lui. La diffusion de l'oxygène dans la chambre de cathode réduit l'efficacité de l'électrolyseur, car l'oxygène sera catalysé pour revenir à l'eau en présence d'hydrogène du côté cathodique. De plus, un mélange important (en particulier la diffusion de l'hydrogène vers la chambre d'évolution de l'oxygène) se produit également et doit être évité pour préserver l'efficacité, ainsi que la sécurité. Cela est particulièrement grave à faible charge (<40 %), où le taux de production d'oxygène diminue, augmentant ainsi considérablement la concentration d'hydrogène à des niveaux indésirables et dangereux [34].
- × Le deuxième inconvénient des électrolyseurs alcalins est la faible densité de courant maximale réalisable, en raison des pertes ohmiques élevées à travers l'électrolyte liquide et le diaphragme [31].

- × Le troisième problème, également attribué à l'électrolyte liquide, est l'incapacité à fonctionner à haute pression, ce qui conduit à une configuration de conception d'empilement encombrante [31].

1.6.2.2 Électrolyse de l'eau à membrane échangeuse de protons (PEM)

L'électrolyse de l'eau à membrane échangeuse de protons (PEM) est un processus électrochimique dans lequel l'eau est décomposée en hydrogène et en oxygène en utilisant une membrane polymère conductrice de protons comme électrolyte pour séparer les compartiments contenant l'eau en oxygène et en hydrogène (**Figure I.7**). Lorsque de l'électricité est appliquée à la cellule, l'eau se décompose en oxygène à l'anode et en hydrogène à la cathode par des réactions électrochimiques. L'électrolyseur PEM est largement utilisé pour la production d'hydrogène à petite et moyenne échelle, en raison de sa haute efficacité et de sa compacité [31].

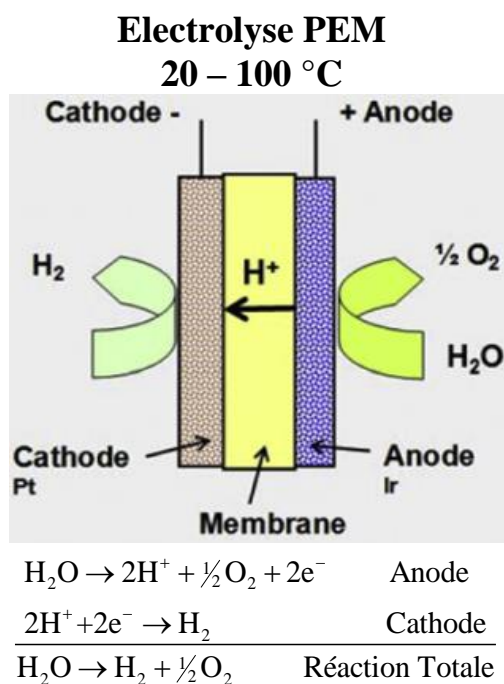


Figure I.7: Principe de fonctionnement d'un électrolyseur PEM [31].

L'électrolyseur PEM est avantageux pour les raisons suivantes :

- ✓ Efficacité élevée : Les électrolyseurs PEM ont une efficacité élevée et peuvent fonctionner à des températures relativement basses.
- ✓ Réponse rapide : Les électrolyseurs PEM ont une réponse rapide aux changements de charge électrique, ce qui les rend adaptés à une variété d'applications.

Par contre, il a des défis et des limitations tels que :

- × Coût des matériaux : Les membranes échangeuses de protons et les catalyseurs utilisés dans les électrolyseurs PEM peuvent être coûteux, ce qui limite leur adoption à grande échelle.

× Durabilité : Les électrolyseurs PEM peuvent être sensibles à certaines conditions de fonctionnement, ce qui peut affecter leur durabilité à long terme.

1.6.2.3 Électrolyse de l'eau à haute température (SOEC)

Les cellules d'électrolyse de l'eau à haute température (SOEC) fonctionnent à des températures élevées, généralement entre 600 et 1000°C. Elles utilisent des électrolytes solides tels que l'oxyde de zirconium stabilisé à l'yttria (YSZ) pour permettre la conduction ionique à haute température. Les SOECs sont étudiées pour leur potentiel à haut rendement énergétique et pour leur capacité à produire de l'hydrogène à partir de sources renouvelables [35].

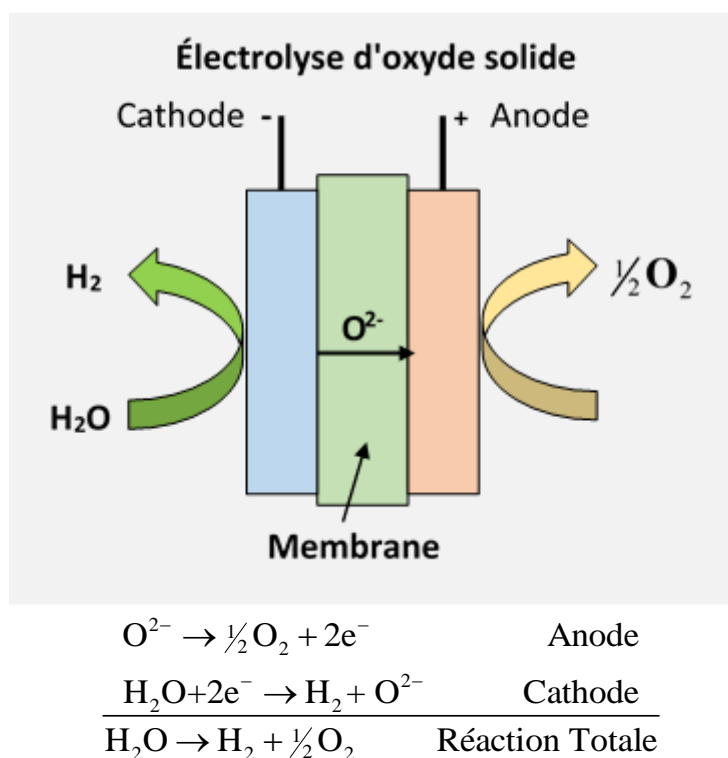


Figure I.8: Principe de fonctionnement d'un électrolyseur SOEC [24].

Lorsque de l'électricité est appliquée à la cellule SOEC, l'eau (H₂O) est décomposée en oxygène (O₂) au niveau de l'anode et en hydrogène (H₂) au niveau de la cathode.

Les ions oxygène migrent à travers l'électrolyte solide de l'anode vers la cathode, où ils réagissent avec les électrons pour former de l'oxygène gazeux.

Les protons (H⁺) migrent également à travers l'électrolyte solide vers l'anode, où ils réagissent avec les électrons pour former de l'hydrogène gazeux.

L'électrolyse de l'eau à haute température (SOEC) présente plusieurs avantages [35] :

- ✓ Efficacité élevée : Le SOEC peut atteindre des rendements élevés dans la conversion de l'électricité en hydrogène, en utilisant des températures élevées pour favoriser les réactions électrochimiques.

- ✓ Flexibilité : En plus de produire de l'hydrogène, le SOEC peut être utilisé pour la co-électrolyse de vapeur d'eau et de dioxyde de carbone, produisant ainsi du gaz de synthèse (syngaz), qui peut être utilisé pour produire divers produits chimiques et carburants.
- ✓ Utilisation de sources de chaleur résiduelle : Le SOEC peut être alimenté par de la chaleur résiduelle provenant de processus industriels ou d'autres sources de chaleur, ce qui améliore son efficacité énergétique.

Parallèlement, l'électrolyse de l'eau à haute température (SOEC) rencontre des défis [31] :

- × Durabilité des matériaux : Les matériaux utilisés dans les SOEC doivent résister à des températures extrêmes et aux conditions de fonctionnement corrosives.
- × Coûts : La fabrication et le déploiement des SOEC restent coûteux, bien que des progrès soient réalisés pour réduire les coûts et améliorer l'efficacité.
- × Intégration avec les énergies renouvelables : Les SOEC peuvent jouer un rôle crucial dans le stockage d'énergie renouvelable, en convertissant l'électricité excédentaire en hydrogène pour une utilisation ultérieure.

Donc, on peut dire que l'électrolyse de l'eau pour la production de l'hydrogène demeure la méthode la plus écologique, ne générant aucune pollution. Cependant, l'utilisation de combustibles fossiles comme principale source d'électricité soulève des préoccupations environnementales non résolues, accentuant les émissions de gaz à effet de serre. Ainsi, il devient impératif d'utiliser de l'électricité provenant de sources d'énergie renouvelables pour garantir une production d'hydrogène exempte de dioxyde de carbone. Par ailleurs, l'électrolyse à haute température offre de multiples avantages comparativement à celle à basse température sur le plan énergétique. La haute température améliore l'efficacité de la réaction, réduisant ainsi la quantité totale d'énergie requise par rapport à l'électrolyse classique. [36]

I.6.3 Gazéification de la biomasse

La production d'hydrogène par la gazéification de la biomasse constitue une méthode prometteuse pour obtenir de l'hydrogène renouvelable tout en réduisant les émissions de gaz à effet de serre.

Ce processus complexe utilise la biomasse comme matière première principale et implique plusieurs étapes clés :

La gazéification de la biomasse se déroule à haute température (généralement entre 700 et 1000°C) en l'absence d'oxygène ou avec une quantité limitée d'oxygène et en présence de vapeur d'eau. Pendant ce processus, la biomasse est convertie en un mélange gazeux appelé gaz de synthèse, qui contient de l'hydrogène, du monoxyde de carbone (CO), du dioxyde de carbone (CO₂) et d'autres composés [37].

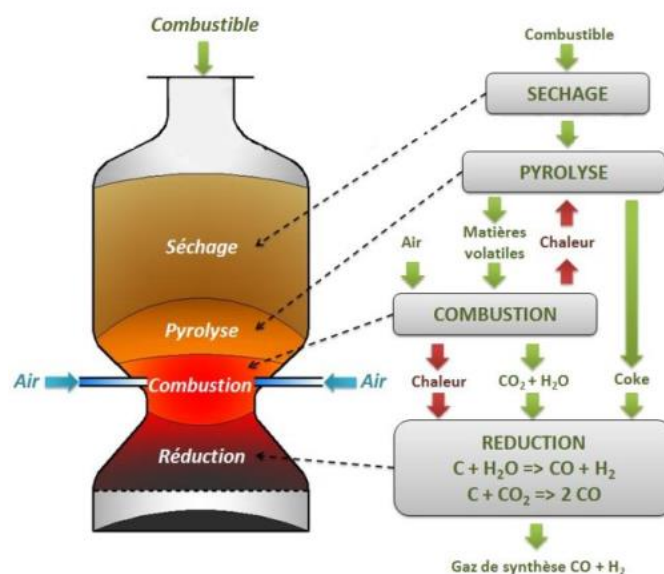


Figure I.9: Principe de gazéification de la biomasse [38].

La biomasse utilisée peut être issue de diverses sources telles que des déchets agricoles, des résidus forestiers, des cultures énergétiques ou des déchets organiques. La gazéification de la biomasse peut être réalisée dans différents types de réacteurs, y compris les réacteurs à lit fixe, les réacteurs à lit fluidisé et les réacteurs à lit entraîné, chacun avec ses propres avantages et inconvénients [37].

Une fois que le gaz de synthèse est produit, il est refroidi et purifié pour éliminer les impuretés, les goudrons et d'autres contaminants. Des techniques de purification telles que la catalyse et la séparation par adsorption sont souvent utilisées pour obtenir un gaz de synthèse de haute qualité [39].

L'hydrogène peut ensuite être séparé du gaz de synthèse par différentes méthodes telles que la séparation membranaire, la séparation par absorption et la réaction de déshydrogénation. Une fois séparé, l'hydrogène peut être utilisé comme carburant propre pour les véhicules à pile à combustible, comme source d'énergie pour les applications industrielles et résidentielles, ou comme matière première pour la production de produits chimiques [39].

La production d'hydrogène par gazéification de la biomasse présente plusieurs avantages, notamment la réduction des émissions de gaz à effet de serre, l'utilisation de ressources renouvelables et la diversification des sources d'énergie. Cependant, des défis persistent, notamment en termes de coûts, de rendement énergétique et de gestion des déchets. Des recherches et des développements continus sont nécessaires pour améliorer l'efficacité et la viabilité économique de cette technologie prometteuse [39].

Il existe plusieurs méthodes de gazéification de la biomasse pour la production d'hydrogène. Chacune de ces approches présente des caractéristiques spécifiques en termes de performances, d'efficacité et de coûts. Les principaux types de gazéification de la biomasse incluent :

1.6.3.1 Gazéification aérobie

Dans ce processus, la biomasse est gazéifiée en présence d'oxygène.

Les réactions chimiques génèrent un gaz de synthèse contenant de l'hydrogène, du dioxyde de carbone, du monoxyde de carbone et d'autres composés.

La gazéification aérobie est moins courante pour la production d'hydrogène en raison de la formation de quantités importantes de CO₂ [40].

1.6.3.2 Gazéification anaérobie (ou gazéification en milieu anaérobie)

Contrairement à la gazéification aérobie, la gazéification anaérobie se déroule en l'absence d'oxygène, souvent avec de la vapeur d'eau.

Cela conduit à la production d'un gaz riche en hydrogène avec des quantités réduites de CO₂.

La gazéification anaérobie est considérée comme plus favorable à la production d'hydrogène pur [41].

1.6.3.3 Gazéification à lit fluidisé

Dans ce type de gazéification, la biomasse est mélangée avec un lit de matériau granulaire fluide, généralement des particules de sable.

Cela permet une répartition uniforme de la biomasse et favorise les réactions de gazéification.

La gazéification à lit fluidisé est utilisée pour améliorer l'efficacité et la qualité du gaz produit [42].

1.6.3.4 Gazéification supercritique

La gazéification supercritique se déroule à des températures et des pressions supérieures au point critique de l'eau. Cela crée un milieu supercritique qui améliore la vitesse de réaction et la conversion de la biomasse en gaz de synthèse. Cette approche est explorée pour maximiser l'efficacité de la gazéification [43].

Chaque type de gazéification de la biomasse présente des avantages et des inconvénients, et le choix dépend souvent des caractéristiques spécifiques de la biomasse utilisée, des conditions opérationnelles et des objectifs de production d'hydrogène.

1.6.3.5 Avantages et inconvénients de gazéification

Le **tableau I.5** regroupe les avantages et les inconvénients des principaux types de gazéification de la biomasse pour la production d'hydrogène.

Ce tableau résume les principaux avantages et inconvénients de chaque type de gazéification de la biomasse en vue de la production d'hydrogène. Il est important de noter que le choix du type de gazéification dépend des caractéristiques spécifiques de la biomasse utilisée, des conditions opérationnelles et des objectifs de production d'hydrogène.

Tableau I.5: Avantages et inconvénients de différents types de gazéification.

Types de gazéification	Avantages	Inconvénients	Réf
Aérobic	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Processus plus simple. ✓ Faible coût initial. ✓ Moins sensible à l'encrassement. 	<ul style="list-style-type: none"> × Formation significative de CO₂. × Moindre production d'hydrogène. 	[40]
Anaérobic	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Production d'un gaz riche en hydrogène. ✓ Réduction des émissions de CO₂. 	<ul style="list-style-type: none"> × Nécessite de la vapeur d'eau pour réagir. × Besoin de conditions opérationnelles spécifiques. × Plus sensible aux impuretés. 	[35]
Lit Fluidisé	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Bonne répartition de la biomasse. ✓ Amélioration de l'efficacité. ✓ Souplesse dans le choix de la biomasse. 	<ul style="list-style-type: none"> × Coût initial plus élevé. × Possibilité d'encrassement. × Requiert une surveillance et une maintenance accrues. 	[36]
Supercritique	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Haute vitesse de réaction. ✓ Amélioration de la conversion de la biomasse en gaz 	<ul style="list-style-type: none"> × Haute complexité technique. × Coûts élevés de fonctionnement. × Nécessite des conditions opérationnelles précises. 	[37]

I.6.4 Décomposition thermochimique de l'eau

La décomposition thermochimique de l'eau est une approche pour produire de l'hydrogène en utilisant des cycles chimiques spécifiques qui exploitent la chaleur à des températures élevées pour décomposer l'eau en hydrogène et oxygène. L'une des voies de recherche les plus étudiées dans ce domaine est le cycle soufre-iodine, également connu sous le nom de cycle S-I [44].

Le cycle soufre-iodine se compose de plusieurs réactions chimiques. La première étape implique l'utilisation de la chaleur pour décomposer l'acide sulfurique (H₂SO₄) en dioxyde de soufre (SO₂), oxygène (O₂), et eau (H₂O). Le dioxyde de soufre réagit ensuite avec l'iode (I₂) pour former de l'acide sulfurique et de l'iode moléculaire, libérant de l'oxygène. Enfin, l'iode moléculaire réagit avec de l'eau pour produire de l'acide iodique (HIO₃) et de l'hydrogène.

Ces réactions peuvent être répétées en boucle, utilisant la chaleur pour régénérer les réactifs et produire de manière continue de l'hydrogène [44].

Le cycle soufre-iodine présente l'avantage de pouvoir fonctionner à des températures modérées par rapport à d'autres approches thermochimiques. Cependant, il nécessite un système complexe de séparation et de purification des différents composés chimiques produits lors des différentes étapes du cycle [44].

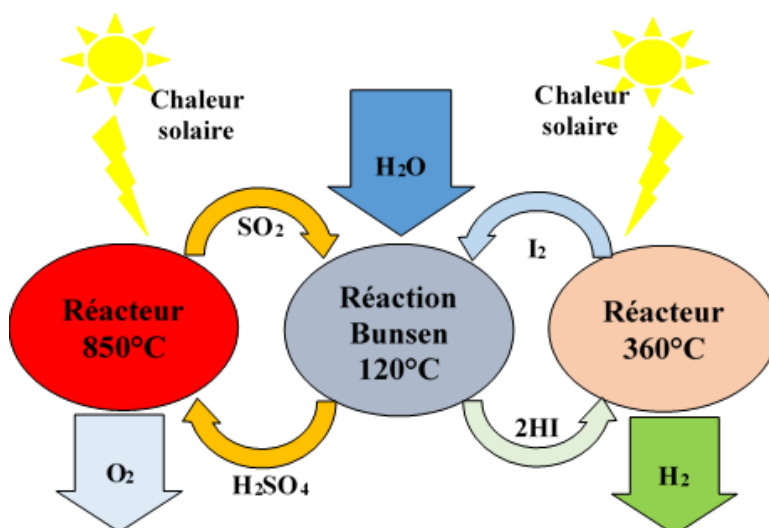
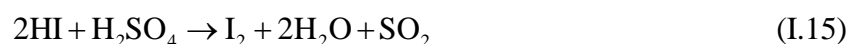
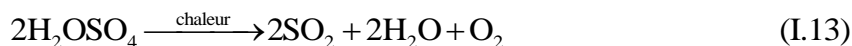


Figure I.10: Production de l'hydrogène par décomposition thermochimique de l'eau [45].

Les réactions spécifiques du cycle sulfure-iodine sont les suivantes [44]:



Des recherches approfondies sont en cours pour améliorer l'efficacité de chaque étape du cycle sulfure-iodine, réduire les coûts et rendre le processus plus viable à l'échelle industrielle [44].

Il convient de noter que la décomposition thermochimique de l'eau est encore au stade de la recherche, et bien que des progrès significatifs aient été réalisés, des défis techniques et économiques subsistent [44].

I.6.5 Pyrolyse de la biomasse

La pyrolyse de la biomasse est une méthode de production d'hydrogène qui implique la décomposition thermique de la biomasse à des températures élevées (environ 300-800°C) en l'absence d'oxygène. Ce processus génère un mélange de gaz de synthèse contenant de l'hydrogène, du monoxyde de carbone (CO), du dioxyde de carbone (CO₂) et du méthane (CH₄), ainsi que des produits de pyrolyse solides tels que le charbon de bois et des goudrons [46].

La pyrolyse se déroule dans un réacteur fermé ou semi-fermé spécialement conçu, connu sous le nom de réacteur de pyrolyse. Durant cette opération, la biomasse est soumise à des températures généralement comprises entre 300 et 800°C, en l'absence totale d'oxygène ou avec un apport minimal d'oxygène pour éviter tout risque de combustion indésirable. Sous l'effet de la chaleur, la biomasse se décompose en plusieurs constituants, y compris des gaz, des liquides et des résidus

solides. Ce processus de décomposition thermique permet de produire un mélange de produits utiles, notamment des gaz de synthèse, des biochars, et des liquides pyrolytiques, qui peuvent être utilisés dans diverses applications industrielles et énergétiques [46].

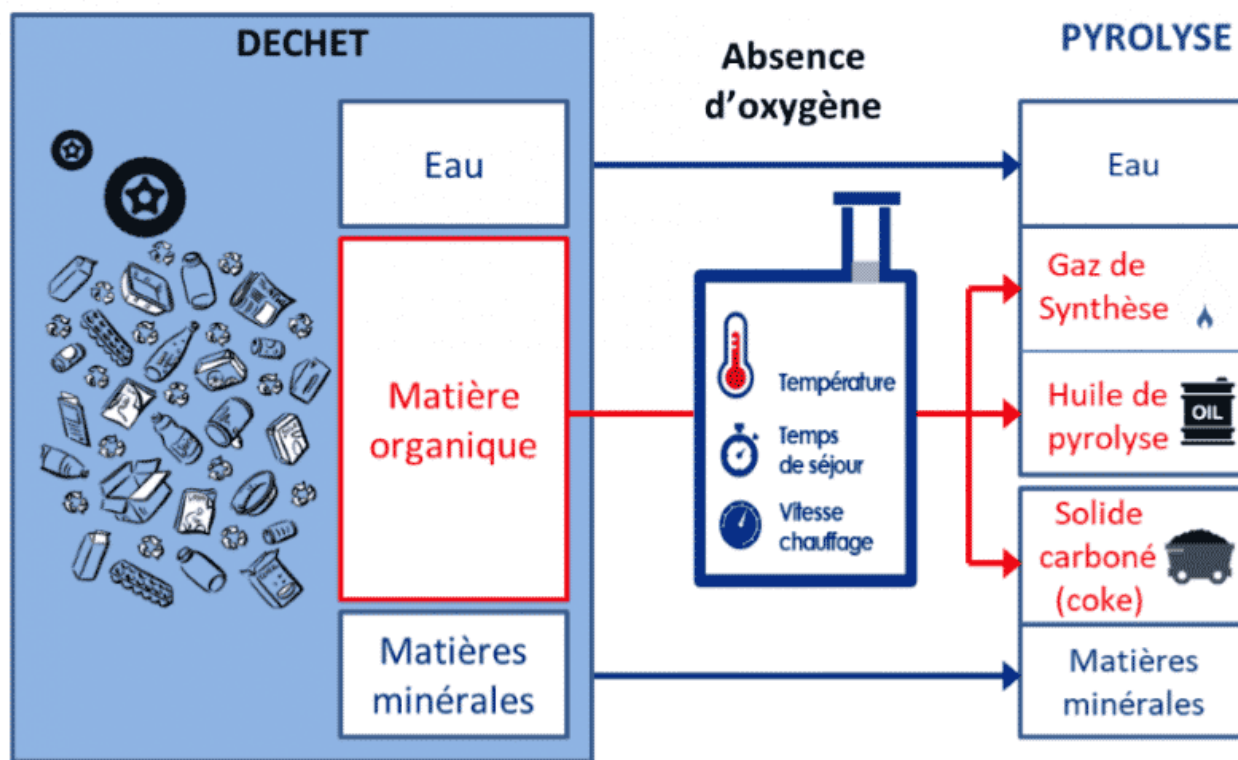


Figure I.11: Principe de production d'hydrogène par pyrolyse de la biomasse.

Il existe plusieurs types de réacteurs de pyrolyse, comprenant notamment les réacteurs à lit fixe, les réacteurs à lit fluidisé, les réacteurs rotatifs et les réacteurs à micro-ondes. Chacun de ces réacteurs présente des caractéristiques spécifiques en termes de vitesse de chauffage, de durée de résidence et de rendement de conversion de la biomasse en produits gazeux.

Le gaz de synthèse obtenu par la pyrolyse de la biomasse est principalement constitué d'hydrogène, de monoxyde de carbone, de dioxyde de carbone et de méthane. La proportion d'hydrogène dans le gaz de synthèse dépend des conditions de pyrolyse, du type de biomasse utilisée et du réacteur de pyrolyse [47].

La pyrolyse de la biomasse trouve des applications industrielles variées, notamment dans la production d'hydrogène pour l'industrie chimique, la fabrication de carburants de synthèse tels que le diesel et l'essence de biomasse, la production de biochar utilisé comme amendement de sol ou matériau de filtration, ainsi que dans la fabrication de produits chimiques de base à partir des produits de pyrolyse [48].

Plusieurs entreprises exploitent la pyrolyse de la biomasse à des fins industrielles. Par exemple, l'entreprise américaine **Enerkem** utilise ce processus pour produire du gaz de synthèse à partir de déchets solides municipaux, qu'elle convertit ensuite en biocarburants et en produits chimiques. De

même, la société allemande **SunFire** développe des technologies de pyrolyse pour la production d'hydrogène à partir de déchets de biomasse et de bois.

I.6.6 Électrolyse bactérienne

La production d'hydrogène par l'électrolyse bactérienne, également connue sous le nom de bioélectrolyse, est un processus biotechnologique novateur qui utilise des micro-organismes, tels que les bactéries électrogènes, pour catalyser la réaction d'électrolyse de l'eau et produire de l'hydrogène [49].

Les micro-organismes électrogènes, qu'ils soient exoélectrogènes ou endoélectrogènes, possèdent la capacité de transférer des électrons vers une électrode solide, ce qui engendre la création d'un courant électrique. Les bactéries exoélectrogènes libèrent des électrons, tandis que les bactéries endoélectrogènes transfèrent des électrons issus de leur métabolisme [49].

Pour la réaction d'électrolyse de l'eau, un électrolyseur bactérien est utilisé. Il comprend des électrodes en matériaux conducteurs immergées dans une solution aqueuse contenant des bactéries électrogènes. Les électrons transférés depuis les bactéries vers l'électrode réduisent les ions hydrogène présents dans l'eau pour former des molécules d'hydrogène gazeux (H_2) au niveau de l'électrode négative (cathode). Parallèlement, des ions hydroxyde (OH^-) sont générés au niveau de l'électrode positive (anode) [50].

L'hydrogène gazeux produit à la cathode est récupéré pour être stocké ou utilisé dans diverses applications, notamment la production d'énergie ou les processus industriels. La bioélectrolyse requiert des conditions environnementales adéquates pour favoriser l'activité des bactéries électrogènes, incluant la température, le pH et la concentration en nutriments.

Les applications potentielles de la bioélectrolyse pour la production d'hydrogène incluent la conversion de déchets organiques en hydrogène, la valorisation des substrats organiques présents dans les eaux usées et la production d'hydrogène à partir de sources d'énergie renouvelable intermittentes [50].

I.6.7 Électrolyse de la vapeur d'eau

Le processus d'électrolyse de la vapeur d'eau a lieu dans une cellule électrolytique équipée d'une anode et d'une cathode, généralement séparées par un électrolyte conducteur d'ions, solide ou liquide. Au niveau de la cathode, la vapeur d'eau subit une réduction, produisant de l'hydrogène (H_2) par l'apport d'électrons du courant électrique, selon la réaction [51]:



Simultanément, à l'anode, les ions hydroxyde (OH^-) sont oxydés pour former de l'oxygène (O_2) et de l'eau, comme illustré par la réaction :



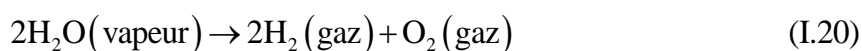
L'électrolyse de la vapeur d'eau nécessite une alimentation électrique continue, avec des conditions de température et de pression variables selon le type d'électrolyseur utilisé. Divers types d'électrolyseurs, tels que les électrolyseurs alcalins, les électrolyseurs à membrane échangeuse de protons (PEM) et les électrolyseurs à haute température (SOEC), présentent des avantages et des inconvénients en termes d'efficacité, de coûts et de performances [51].

L'hydrogène produit par cette méthode trouve des applications étendues dans l'industrie chimique, pétrolière, la production de fertilisants, la métallurgie, le stockage d'énergie, et il est également utilisé comme carburant pour les véhicules à pile à combustible [31].

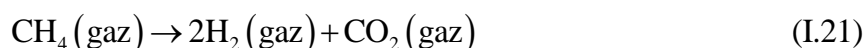
I.6.8 Thermolyse

La thermolyse, également connue sous le nom de craquage thermique, est une méthode de production d'hydrogène qui implique la dissociation thermique de composés chimiques, tels que l'eau ou les hydrocarbures, pour produire de l'hydrogène [52]. Ce processus se déroule à des températures élevées, généralement supérieures à 1000°C, et sans l'utilisation de catalyseurs.

Au cours de la thermolyse de l'eau, la vapeur d'eau est chauffée à des températures élevées, ce qui entraîne sa dissociation en hydrogène et en oxygène selon la réaction chimique :



L'hydrogène ainsi produit peut ensuite être collecté et utilisé dans diverses applications industrielles. Une autre application courante de la thermolyse est la conversion de composés hydrocarbonés, tels que le méthane (CH₄), en hydrogène et en dioxyde de carbone (CO₂). Cette réaction est représentée par l'équation chimique :



La thermolyse du méthane peut être réalisée à des températures élevées, généralement comprises entre 700 et 1100°C [52].

La thermolyse présente certains avantages, notamment la production directe d'hydrogène à partir de l'eau ou des hydrocarbures, sans l'utilisation de catalyseurs coûteux. Cependant, elle nécessite des températures élevées et une consommation d'énergie importante, ce qui peut entraîner des coûts opérationnels élevés [53].

Des recherches sont en cours pour développer des techniques de thermolyse plus efficaces et économiquement viables, notamment en utilisant des procédés de chauffage innovants et des technologies de récupération de chaleur. Ces informations sont basées sur des études scientifiques et des recherches dans le domaine de la thermolyse de l'eau et des hydrocarbures.

Ces différentes techniques présentent des avantages et des inconvénients en termes d'efficacité énergétique, d'empreinte carbone, de coûts et de maturité technologique. Le choix de la méthode dépend souvent des ressources locales, des objectifs de durabilité et des contraintes économiques (Tableau I.6).

Tableau I.6: les avantages et les inconvénients de chaque technique de production.

Technique de Production	Avantages	Inconvénients	Réf
Reformage du Gaz Naturel	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Processus bien établi et économiquement viable. ✓ Haute efficacité énergétique. ✓ Production à grande échelle . 	<ul style="list-style-type: none"> ✗Émissions de CO₂ importantes. ✗Dépendance aux ressources fossiles. ✗Impact environnemental du processus. 	[54]
Électrolyse de l'Eau	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Utilisation d'énergie renouvelable possible. ✓ Pas d'émissions de CO₂ pendant le processus. ✓ Possibilité de production décentralisée. 	<ul style="list-style-type: none"> ✗Coût élevé du processus. ✗Besoin d'électricité en grande quantité. ✗Nécessité de développer des technologies de stockage d'énergie. 	[5]
Thermolyse	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Utilisation de la chaleur résiduelle pour la production. ✓ Pas d'émissions de CO₂. ✓ Potentiel de production continue. 	<ul style="list-style-type: none"> ✗Températures élevées nécessaires. ✗Coûts de production élevés. ✗Besoin d'équipements de haute technologie. 	[55] [56]
Pyrolyse de la Biomasse	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Utilisation de ressources renouvelables. ✓ Réduction des émissions de CO₂. ✓ Possibilité de production décentralisée. 	<ul style="list-style-type: none"> ✗Faible rendement énergétique. ✗Dépendance à la disponibilité de la biomasse. ✗Coûts de production comparativement élevés. 	[39]

I.7 Les différentes typologies d'hydrogène

Selon la façon dont il est produit, on recense cinq types d'hydrogène classés par couleur :

I.7.1 L'hydrogène gris

L'hydrogène gris représente la forme la plus couramment produite d'hydrogène, principalement obtenue à travers le processus de reformage à la vapeur de méthane (gaz naturel). L'une des principales caractéristiques de l'hydrogène gris est son coût de production relativement bas en comparaison avec les méthodes alternatives, ce qui en fait une option attractive pour de nombreuses applications industrielles. Cependant, le principal inconvénient réside dans les importantes émissions de CO₂ générées, contribuant ainsi à l'effet de serre et au changement climatique [57].

I.7.2 L'hydrogène bleu

L'hydrogène bleu se distingue par sa méthode de production qui, tout comme l'hydrogène gris, implique le reformage du gaz naturel ou la gazéification du charbon. La différence fondamentale réside dans l'intégration de la technologie de capture et de stockage du carbone (CSC) pour réduire significativement les émissions de dioxyde de carbone associées à sa production [58]. Cette approche vise à atténuer l'impact environnemental de la production d'hydrogène, en faisant de l'hydrogène bleu une option plus propre par rapport à l'hydrogène gris, bien qu'elle repose toujours sur des combustibles fossiles. La pertinence de l'hydrogène bleu dans la transition énergétique est souvent soulignée par les experts et les institutions énergétiques qui considèrent cette technologie comme un pas intermédiaire viable vers une économie de l'hydrogène entièrement renouvelable et sans émissions.

I.7.3 L'hydrogène vert

L'hydrogène vert représente une solution énergétique prometteuse et durable, produite exclusivement à partir de sources d'énergie renouvelables [59]. La méthode de production principale est l'électrolyse de l'eau, un processus qui sépare la molécule d'eau (H_2O) en oxygène (O_2) et hydrogène (H_2) en utilisant de l'électricité générée par des sources renouvelables telles que le solaire, l'éolien, ou l'hydroélectrique. L'avantage majeur de l'hydrogène vert réside dans son processus de production entièrement propre, ne générant aucune émission de gaz à effet de serre ou de polluants atmosphériques, ce qui en fait une alternative énergétique idéale dans le cadre des efforts de décarbonation globale et de lutte contre le changement climatique.

I.7.4 L'hydrogène jaune

L'hydrogène jaune, bien que moins couramment discuté que ses homologues vert, bleu ou gris, fait référence à l'hydrogène produit par électrolyse de l'eau en utilisant de l'électricité générée à partir de l'énergie nucléaire. Cette méthode de production combine l'avantage d'une empreinte carbone faible, similaire à celle de l'hydrogène vert, avec la capacité de production d'énergie constante caractéristique de l'énergie nucléaire. L'hydrogène jaune offre ainsi une alternative prometteuse pour les régions disposant d'infrastructures nucléaires solides, en permettant une production d'hydrogène décarbonée qui peut être adaptée à la demande sans dépendre des conditions climatiques ou de la saisonnalité, contrairement aux sources d'énergie renouvelables intermittentes [57].

Cependant, la production d'hydrogène jaune soulève des débats et des considérations spécifiques, notamment en ce qui concerne la sécurité nucléaire, la gestion des déchets radioactifs, et l'acceptabilité sociale de l'énergie nucléaire. En dépit de ces enjeux, l'intégration de l'énergie

nucléaire dans la production d'hydrogène est reconnue pour son potentiel à contribuer significativement aux objectifs de décarbonation et de transition énergétique [57].

I.7.5 L'hydrogène turquoise

L'hydrogène turquoise représente une catégorie innovante dans la palette des hydrogènes, distincte par son procédé de production via la pyrolyse du méthane. Cette méthode consiste à décomposer le méthane (CH_4) en hydrogène (H_2) et en carbone solide (carbone noir ou graphite), à température élevée et en l'absence d'oxygène. L'un des avantages majeurs de ce processus est qu'il évite la production de dioxyde de carbone (CO_2), un gaz à effet de serre, rendant ainsi l'hydrogène turquoise particulièrement attractif du point de vue de la réduction des émissions de gaz à effet de serre [60]. Le carbone solide obtenu peut être utilisé dans divers domaines industriels, y compris dans la production de matériaux composites, de pneumatiques, d'encre noire, ou encore comme agent de capture de CO_2 , ouvrant ainsi la voie à des possibilités de valorisation additionnelles.

Malgré son potentiel significatif pour une économie bas carbone, l'hydrogène turquoise en est encore à ses premiers stades de développement et de commercialisation [61]. Les défis technologiques, économiques, et les questions relatives à l'échelle de production et à l'intégration dans les systèmes énergétiques existants restent à surmonter pour que cette technologie atteigne sa pleine maturité.

I.8 Stockage de l'hydrogène

Le stockage d'hydrogène constitue un pilier fondamental pour l'intégration réussie de cette ressource dans divers secteurs énergétiques, notamment comme vecteur énergétique propre et efficace [7]. En raison de son potentiel en tant que carburant pour les véhicules à pile à combustible, les applications industrielles et le stockage d'énergie renouvelable, le développement de méthodes de stockage efficaces et sécurisées est devenu une priorité majeure [7]. Les recherches dans ce domaine ont conduit à l'émergence de plusieurs technologies de stockage, chacune avec ses propres avantages et défis. Parmi ces technologies, on trouve le stockage sous forme gazeuse, liquide, solide, chimique et souterrain, qui offre des solutions diverses en termes de densité énergétique, de sécurité et de coût [62].

L'hydrogène présente une densité énergétique élevée sur le plan massique, mais moins élevée sur le plan volumique ($89 \text{ g d'H}_2/\text{m}^3$ à 273 K) (**figure I.12**). Le stockage de l'hydrogène peut être effectué selon trois méthodes différentes, chacune caractérisée par des densités volumiques et gravimétriques distinctes, ainsi que des considérations spécifiques. Pour le stockage sous forme de gaz, seule la quantité d'hydrogène est considérée, tandis que pour le stockage solide, c'est la masse globale du matériau qui est prise en compte [54].

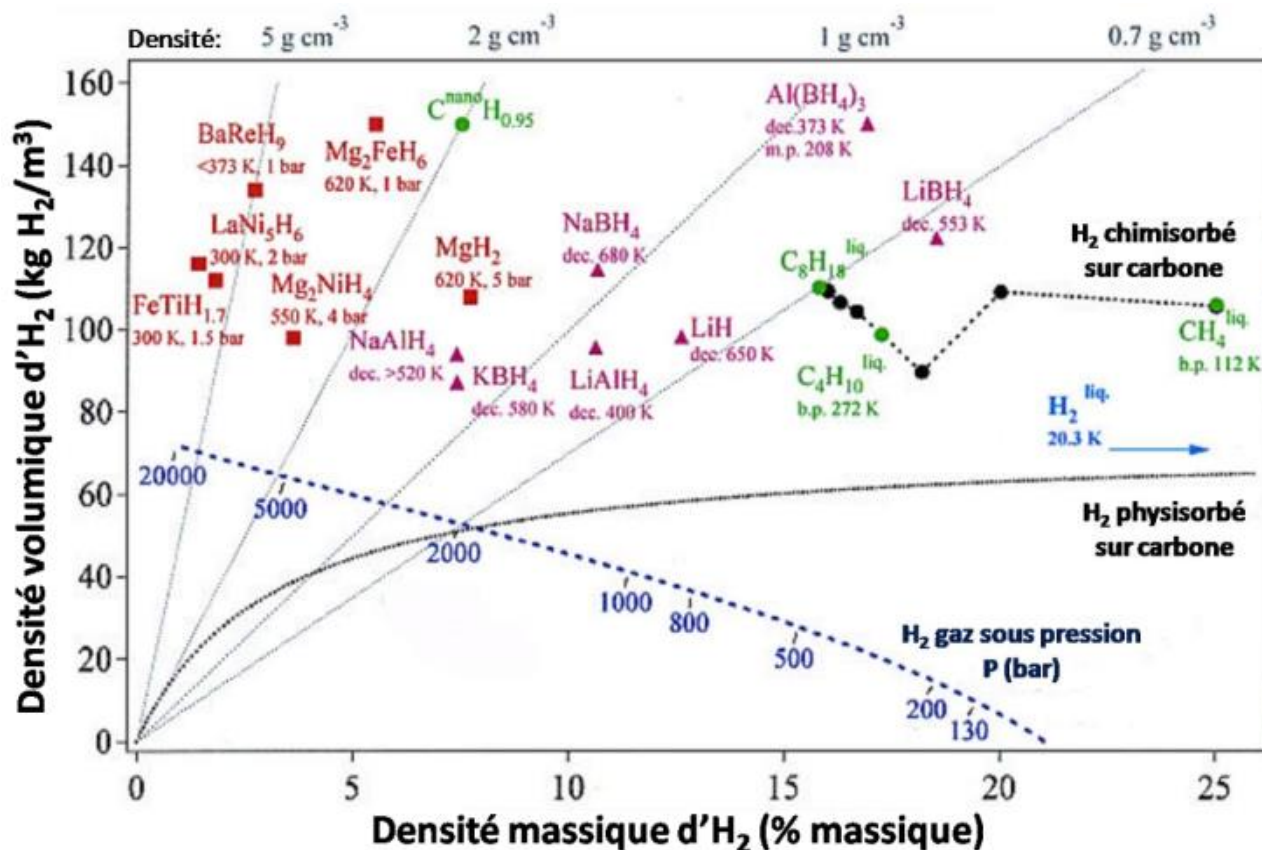


Figure I.12: Densités volumique et massique de différents types de stockage d'H₂[54].

Comprendre les caractéristiques et les implications de chaque méthode de stockage est essentiel pour répondre aux besoins croissants en matière d'hydrogène dans un contexte énergétique en évolution constante.

I.8.1 Stockage sous forme gazeuse

Le stockage sous forme gazeuse de l'hydrogène implique la compression de celui-ci à des pressions élevées, généralement dans des réservoirs spéciaux fabriqués en acier ou en composites renforcés de fibres de carbone. Ces réservoirs doivent être conçus avec une grande résistance pour supporter les pressions importantes nécessaires au stockage sûr et efficace de l'hydrogène. Cette méthode offre une solution pratique pour le stockage de l'hydrogène, permettant son intégration dans les systèmes de distribution existants [7].

Le **tableau I.7** regroupe les différents types des réservoirs utilisés pour stocker l'hydrogène à l'état gazeuse.

Tableau I.7: différents types de réservoirs pour le stockage gazeux de H₂ [63][64]

type	I	II	III	IV
constitution	réservoir en métal cylindrique	Réservoir métallique contenant enveloppe, fretté par fibres continues imprégnées de résine pour tenue mécanique.	Réservoir métallique pour stocker H ₂ , renforcé par des fibres continues imprégnées de résine pour une bonne résistance mécanique.	Enveloppe non métallique pour contenir l'H ₂ , renforcée par fibres continues imprégnées de résine pour assurer la solidité.
Schéma				
Réalisation				

Une autre approche consiste à liquéfier l'hydrogène en le refroidissant à des températures extrêmement basses. Cette liquéfaction réduit considérablement le volume de l'hydrogène, facilitant ainsi son stockage et son transport. Cependant, cette méthode nécessite des équipements de refroidissement complexes et coûteux, ce qui peut en limiter la viabilité économique dans certains contextes. Malgré ces défis, le stockage sous forme gazeuse et liquide reste une composante essentielle de l'infrastructure de l'hydrogène pour diverses applications industrielles et énergétiques [65].

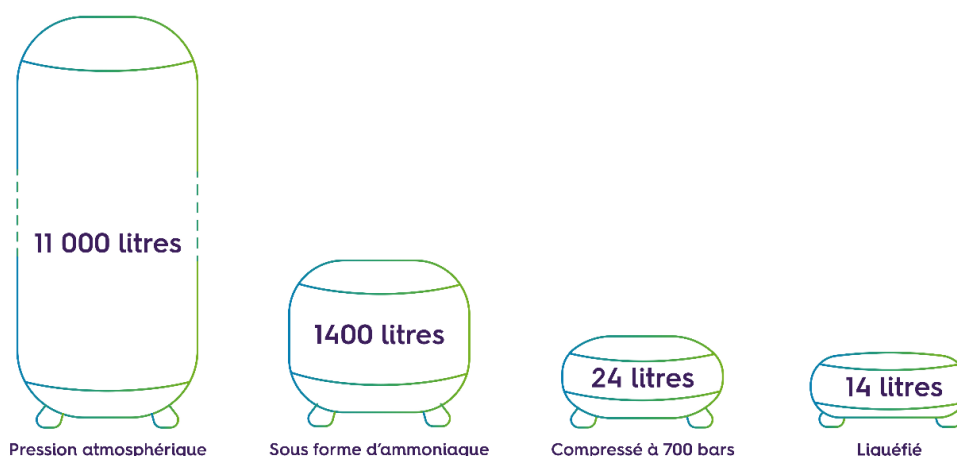


Figure I.13: Volume de stockage pour 1 kg d'hydrogène.

Actuellement, le stockage sous haute pression est largement privilégié pour l'hydrogène. Cette méthode consiste à stocker l'hydrogène sous des pressions comprises entre 200 et 700 bars dans des conteneurs comme des cylindres ou des réservoirs fabriqués en acier ou en matériaux composites

légers. Une autre possibilité pour stocker l'hydrogène sous forme gazeuse à des pressions élevées est d'utiliser des microbilles de verre (**Figure I.14**). Toutefois, la compression de l'hydrogène demande une quantité d'énergie non négligeable, représentant environ 10 % de l'énergie dégagée lors de la combustion de l'hydrogène [66].

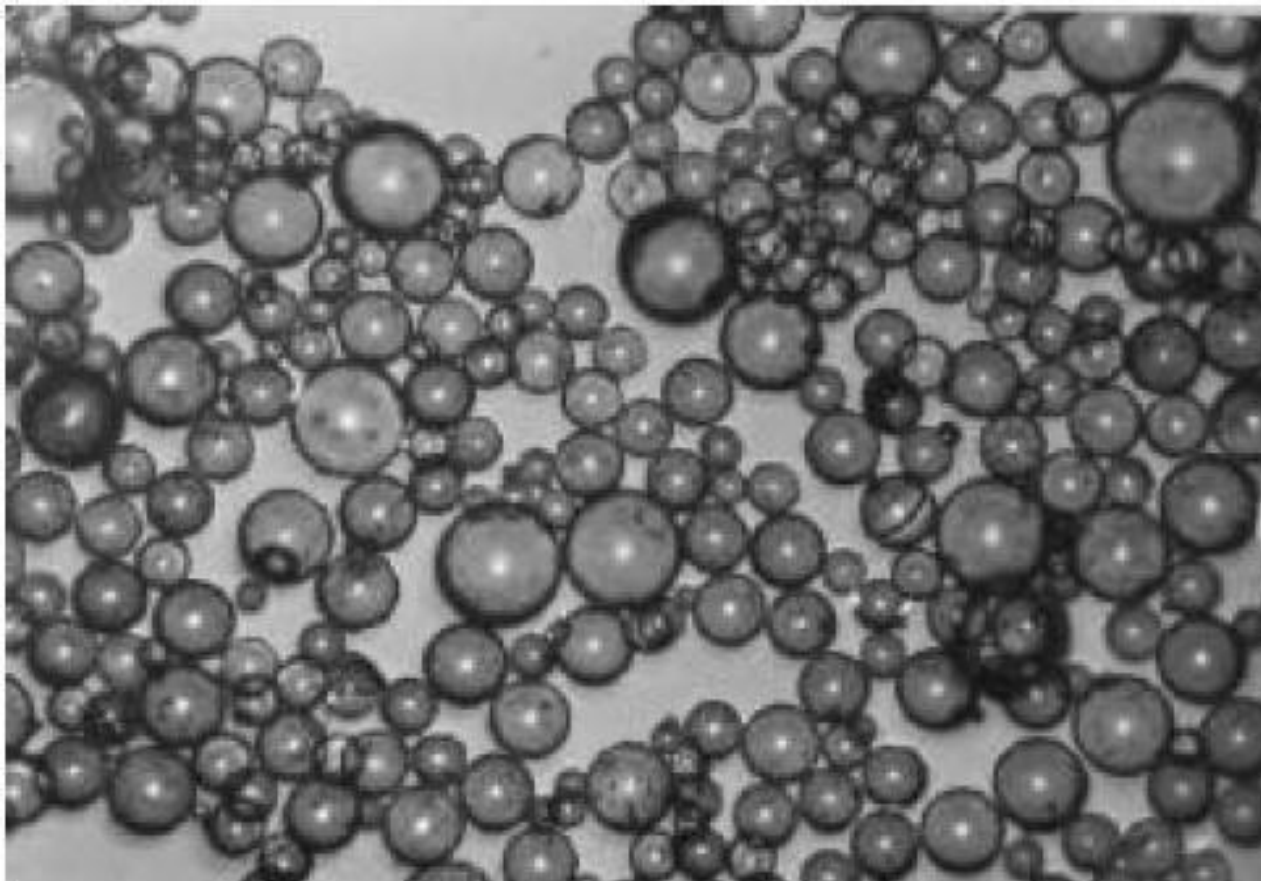


Figure I.14: Stockage gazeux d' H_2 dans des microbilles de verre [67].

À une température de 293 K, la densité de l'hydrogène sous forme gazeuse change en fonction de la pression : elle est de $0,0827 \text{ kg/m}^3$ à 1 bar, de $14,49 \text{ kg/m}^3$ à 200 bars, de $23,66 \text{ kg/m}^3$ à 350 bars et de 42 kg/m^3 à 700 bars. Ainsi, 1 kg d'hydrogène, qui permet de parcourir environ 100 km en voiture, occupe un volume de 12 091 litres à 1 bar, 69 litres à 200 bars, 42 litres à 350 bars et 25 litres à 700 bars. En comparaison, 6 kg d'essence nécessaires pour couvrir la même distance n'occupent que 8 litres. Le stockage sous pression est privilégié en raison de la technologie mature disponible et de la rapidité du remplissage des réservoirs [68].

I.8.2 Stockage sous forme liquide

Le stockage d'hydrogène sous forme liquide constitue l'une des méthodes prometteuses pour la conservation et le transport de cette ressource énergétique renouvelable.

Le stockage d'hydrogène liquide implique la compression et le refroidissement de l'hydrogène gazeux jusqu'à des températures cryogéniques (inférieures à -253°C), où il se liquéfie. À ces

températures, l'hydrogène occupe un volume bien moindre, facilitant son stockage et son transport [69].

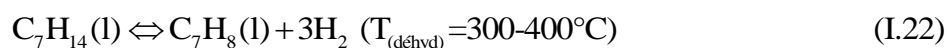
Le stockage sous forme liquide permet une densité énergétique plus élevée par rapport au stockage gazeux, mais il nécessite des réservoirs spéciaux et une isolation thermique efficace pour maintenir les basses températures [70].

Cette méthode est principalement utilisée dans les applications nécessitant une densité énergétique élevée et une autonomie prolongée, comme les véhicules à pile à combustible.

1.8.2.1 Liquides organiques rechargeables

Certains liquides organiques offrent une méthode alternative pour stocker l'hydrogène sous forme liquide [71]. Initialement, un liquide organique subit une réaction de déshydrogénation catalysée pour produire de l'hydrogène gazeux sur place. Ensuite, le produit déshydrogéné est acheminé vers un site de traitement tout en rechargeant le réservoir initial. Enfin, le produit résiduel, désormais pauvre en hydrogène, est retransformé par hydrogénation pour retrouver sa forme initiale.

Un exemple concret de ce processus concerne la conversion du méthylcyclohexane (C_7H_{14}) et du toluène (C_7H_8) par le biais de déshydrogénation/hydrogénation.



La réaction produit une densité d'énergie gravimétrique de 6,1 % en masse d'hydrogène et une densité volumétrique de 43 kg H_2/m^3 . Il est important de souligner que la manipulation des liquides organiques dans ce processus nécessite une grande prudence (par exemple, le méthylcyclohexane est un liquide incolore qui réagit de manière intense avec des oxydants forts, ce qui peut causer des risques d'incendie et d'explosion) [71].

Cette approche offre une méthode prometteuse pour stocker l'hydrogène sous forme liquide, bien que la sécurité et la gestion des liquides organiques restent des préoccupations importantes à prendre en compte lors de leur utilisation dans les systèmes de stockage d'énergie [71].

1.8.2.2 Stockage cryogénique

L'hydrogène se transforme en liquide lorsqu'il est soumis à une pression atmosphérique standard à une température extrêmement basse de $-253^\circ C$ [72]. Ce type d'hydrogène, connu sous le nom d'hydrogène liquide (LH_2), affiche une densité de 71,1 kg/ m^3 à son point d'ébullition, ce qui signifie qu'un kilogramme d'hydrogène occupe un volume de 14 litres. L'hydrogène liquide offre ainsi une densité énergétique supérieure à celle du gaz sous pression [73].



Figure I.15: Stockage d'hydrogène sous sa forme liquéfiée à -253°C et 300 bars dans des réservoirs cryogéniques.

Cependant, il est crucial de noter que la liquéfaction de l'hydrogène nécessite une quantité significative d'énergie, environ 20 à 30% de l'énergie de combustion totale. Un autre inconvénient majeur réside dans la perte par évaporation, également connue sous le nom de phénomène de « boil-off », qui se produit pendant les périodes d'inactivité. Il convient également de souligner que le stockage sous forme liquide ne garantit pas une sécurité supérieure à celle du stockage sous forme gazeuse [74].

I.8.3 Stockage sous forme solide

Le stockage d'hydrogène à l'état solide est une avenue prometteuse dans le domaine de l'énergie pour assurer un stockage sûr et efficace de l'hydrogène. Cette technologie repose sur l'utilisation de matériaux solides spécialement conçus pour absorber et libérer de l'hydrogène de manière contrôlée [7].

Le stockage sous forme solide implique l'adsorption (physisorption) ou l'absorption (chimisorption) de l'hydrogène sur des matériaux solides, tels que les hydrures métalliques, les nanoparticules de carbone, les matériaux poreux, des métaux organiques, et d'autres composés spécialement conçus pour absorber et libérer de l'hydrogène de manière sûre et efficace [7].

Ces matériaux peuvent adsorber l'hydrogène à des pressions et des températures ambiantes, ce qui facilite le stockage et le transport de l'hydrogène.

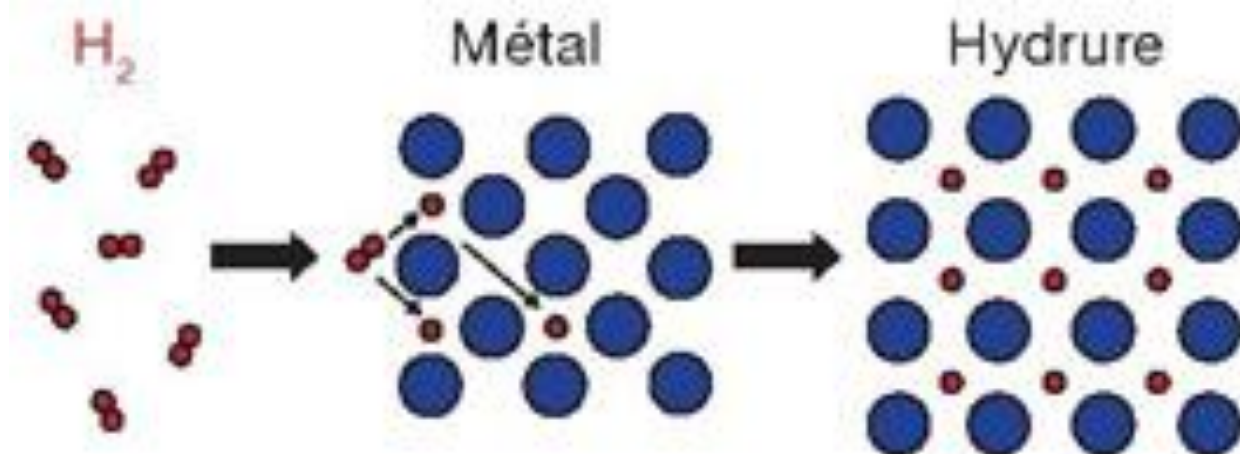


Figure I.16: Principe et étapes de formation des hydrures métalliques [75].

Cependant, le stockage sous forme solide peut être limité par la capacité d'adsorption des matériaux, leur stabilité thermique et leur coût [62].

De manière générale, le stockage de l'hydrogène sous forme solide présente plusieurs avantages en termes de sécurité et de capacité de stockage par rapport aux méthodes de stockage liquide et gazeux, comme le démontre la **figure I.17**.



Figure I.17: volume d'une masse d'hydrogène compacté par différentes techniques, comparé à une voiture réelle (Source : Toyota Press Information, 33rd salon de l'automobile, 1990).

I.8.4 Différents types de matériaux solides pour le stockage d'hydrogène

Plusieurs types de matériaux solides sont étudiés pour leurs capacités uniques à adsorber et à libérer de l'hydrogène de manière sûre et efficace [76]. Parmi ces matériaux, on trouve les hydrures métalliques, les hydrures complexes, les matériaux à base de carbone, les MOFs (Matériaux Organiques de Frameworks), et les matériaux poreux non organiques. Chaque type de matériau présente des propriétés spécifiques qui influent sur sa capacité de stockage, sa cinétique

d'adsorption/désorption et sa stabilité. Cette diversité de matériaux offre des perspectives passionnantes pour le développement de solutions de stockage d'hydrogène adaptées à une gamme variée d'applications.

1.8.4.1 Stockage dans des matériaux poreux et/ou nanoporeux

a) Matériaux carbonés

Des études récentes ont mis en lumière les qualités remarquables des matériaux carbonés poreux, tels que le charbon activé (**figure I.18**) et les nanotubes de carbone (**figure I.19**), en tant que supports potentiels pour le stockage réversible de l'hydrogène par physisorption. Ces matériaux sont reconnus pour leur capacité élevée de stockage, largement attribuable à la taille et à la répartition de leurs pores.

L'amélioration des propriétés de ces matériaux peut être réalisée par diverses approches. L'ajout d'additifs chimiques peut aider à ajuster la porosité et l'adsorption de l'hydrogène. Le contrôle précis de la température, notamment à travers l'application de chaleur ou le refroidissement, peut influencer le comportement des matériaux. De plus, l'optimisation de la vitesse de chauffage permet d'affiner la structure poreuse et d'améliorer les performances de stockage.

En combinant ces différentes stratégies, il est possible d'optimiser les matériaux carbonés poreux pour maximiser leur capacité d'absorption d'hydrogène et ainsi ouvrir la voie à des solutions de stockage d'énergie plus efficaces et plus durables.

Cependant, malgré leurs avantages potentiels, ces composés carbonés ne sont pas exempts d'inconvénients notables. Par exemple, le stockage d'hydrogène dans le charbon actif peut atteindre une efficacité de 2,2 à 2,8 % en masse, mais uniquement à des températures relativement basses et sous des pressions élevées allant de 12 bars à 15 bars. De plus, les nanotubes de carbone ont une tendance à être instables lors de l'adsorption de l'hydrogène à pression ambiante, ce qui nécessite des conditions particulières comme une température de 327°C à une pression de 0,67 bar, selon les études de références [77],[78].

Ces résultats soulignent à la fois le potentiel et les limitations des matériaux carbonés poreux pour le stockage de l'hydrogène, mettant en évidence la nécessité de recherches supplémentaires pour surmonter ces défis et optimiser leur utilisation dans des applications pratiques de stockage d'énergie.

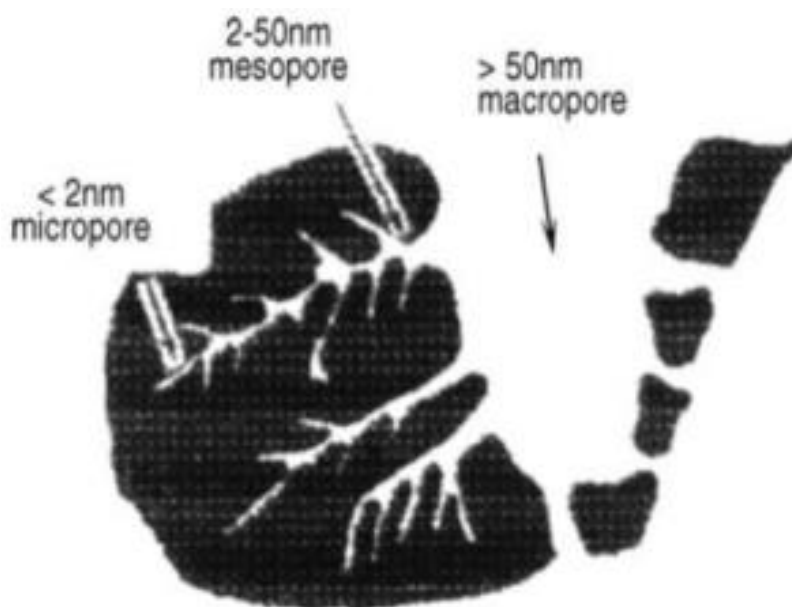


Figure I.18: Structure des pores du charbon actif de forme granulée.



Figure I.19: Simulation de l'interaction entre l'hydrogène et les nanotubes de carbone.

b) Autres matériaux à grande surface spécifique

En plus des matériaux possédant une large surface spécifique, on peut également citer les zéolithes, les structures organométalliques (Frameworks Métallo-Organiques, FMO) et les clathrates [13]. Voici une brève explication et les principales propriétés de ces matériaux :

- **Les zéolithes** : des structures aluminosilicates, se distinguent par leurs pores de dimensions spécifiques. Elles sont fréquemment employées comme filtres moléculaires en raison de leur aptitude à trier les molécules en fonction de leur taille. Par ailleurs, elles pourraient présenter des avantages en termes de physisorption pour le stockage de l'hydrogène.

- **Les polymères nanoporeux** : Des recherches menées par Alivisatos et son équipe [79], ont examiné l'utilisation de polymères aromatiques munis de chaînes latérales pour améliorer la capacité d'adsorption de l'hydrogène. De leur côté, Z. Chu et son groupe de recherche [77], ont créé trois variantes de polymères nanoporeux à base de SiC_x (avec x variant entre 5 et 7), présentant des surfaces spécifiques (SSA) supérieures à $580 \text{ m}^2/\text{g}$, illustrant ainsi leur fort potentiel en matière d'adsorption.
- **Les clathrates hydratés** : également connus sous le nom de molécules organiques [13], sont composés de structures semblables à de la glace, formées d'eau (H_2O), qui emprisonnent généralement des gaz tels que le méthane (CH_4) et le dioxyde de carbone (CO_2) à l'intérieur de leurs cages moléculaires. La configuration et la taille de ces cages peuvent être ajustées grâce à l'intervention de molécules organiques. Les recherches de Mao et al. [23] ont révélé que ces clathrates sont capables de contenir jusqu'à 5% de leur poids en hydrogène, ce qui indique un potentiel significatif pour le stockage de l'hydrogène à grande échelle et à faible coût. Ces structures sont dotées de deux types de cavités par unité de réseau. Toutefois, la nécessité d'appliquer une pression extrêmement élevée pour leur formation (par exemple 220 MPa), pose un défi majeur pour leur utilisation pratique dans le stockage de l'hydrogène.
- **Les Frameworks Métallo-Organiques** : (FMO ou MOF en anglais), souvent composés de structures de ZnO liées par des groupes benzéniques, se distinguent par leur surface spécifique remarquablement vaste. Ces matériaux offrent une grande flexibilité et permettent diverses modifications structurelles pour optimiser leur fonctionnalité. Rowsell et al [80]. Ont été pionniers dans la création de ces matériaux en combinant des molécules organiques à des atomes métalliques, formant une poudre cristalline aux propriétés de porosité adaptées au stockage de gaz. En modifiant les MOF avec des ligands organiques, ils ont considérablement augmenté la capacité de ces matériaux à stocker des gaz, atteignant des performances optimales à -196°C et sous une pression de 1 bar. Sumida et al [81]. Ont développé des MOF à base de Fe^{2+} de type sodalite, qui intègrent des sites de fer actifs offrant une capacité de stockage d'hydrogène de 2,3% en poids dans les conditions mentionnées.

1.8.4.2 Stockage sous forme d'hydrures métalliques

Plusieurs métaux et alliages ont la capacité unique d'interagir avec l'hydrogène pour former ce que l'on appelle des hydrures [82]. Cette interaction a lieu à des températures et aux pressions relativement basses, offrant un avantage de sécurité considérable par rapport aux méthodes conventionnelles de stockage d'hydrogène sous forme liquide ou gazeuse [54]. Notamment, les hydrures métalliques se distinguent par leur capacité supérieure de stockage d'hydrogène, avec des

valeurs atteignant $6,5 \cdot 10^{22}$ atomes H/cm³ pour le MgH₂, ce qui est nettement plus élevé que celles obtenues sous forme liquide ($4,2 \cdot 10^{22}$ atomes H/cm³) ou gazeuse ($0,99 \cdot 10^{22}$ atomes H/cm³) [83].

Le processus de stockage d'hydrogène en tant qu'hydrures métalliques est toutefois complexe, impliquant la dissociation de la molécule d'hydrogène sur la surface du métal pour faciliter sa diffusion au sein de la matrice métallique [84]. L'efficacité de cette dissociation et la capacité de stockage qui en résulte sont fortement influencées par les propriétés de surface du métal, incluant sa structure, sa morphologie et sa pureté. Il est intéressant de noter que presque cinquante éléments du tableau périodique ont la capacité d'adsorber de grandes quantités d'hydrogène, constituant ainsi une vaste famille d'hydrures métalliques, dont les relations sont souvent représentées sous forme d'un « arbre généalogique », comme le montre la **figure 1.20**.

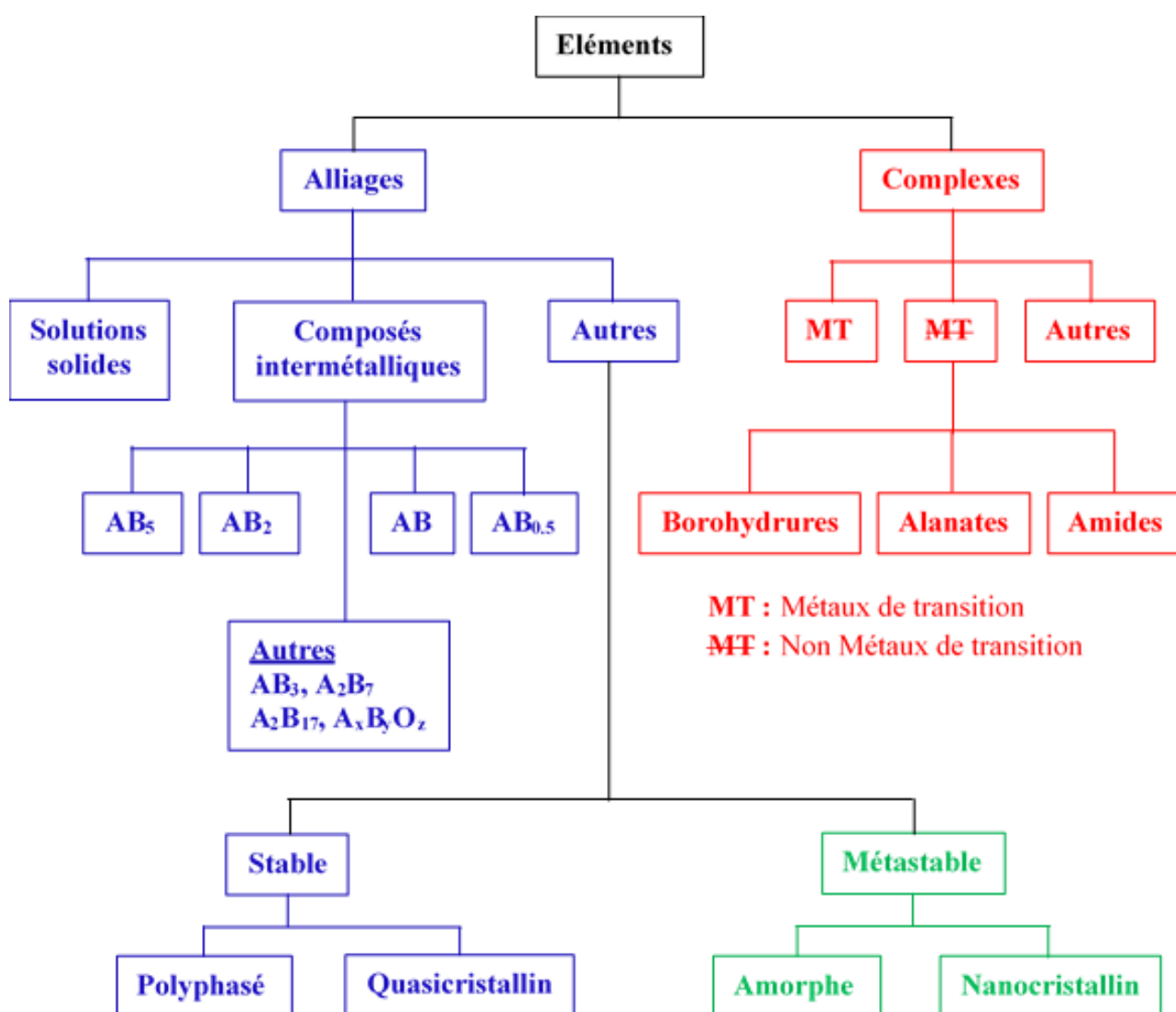


Figure I.20: « L'arbre généalogique » des hydrures métalliques[85].

Pour être considéré comme efficace pour le stockage de l'hydrogène, un matériau doit présenter les caractéristiques suivantes [84],[86],[87]:

- ✓ Une capacité élevée de stockage d'hydrogène, tant en volume qu'en masse, ce qui est crucial pour la quantité d'énergie stockée.
- ✓ Une température de dissociation de l'hydrogène basse.
- ✓ Une pression de dissociation ni trop élevée ni trop basse.
- ✓ Une température de formation de l'hydrure faible pour réduire l'énergie nécessaire à la libération de l'hydrogène.
- ✓ La capacité à dissiper la chaleur générée par la réaction exothermique de formation de l'hydrure.
- ✓ Une réversibilité efficace des réactions de stockage et de libération d'hydrogène.
- ✓ Une minimisation de la perte d'énergie pendant les cycles de chargement et de déchargement.
- ✓ Une réactivité rapide pour une cinétique de réaction optimale.
- ✓ Une résistance élevée à l'oxygène et à l'humidité pour garantir la durabilité.
- ✓ L'utilisation de matériaux recyclables pour favoriser la durabilité environnementale.
- ✓ Un coût réduit des matières premières et des processus de recyclage pour la viabilité économique.
- ✓ Un haut niveau de sécurité pour éviter les risques liés à la manipulation et au stockage de l'hydrogène.

La figure I.21 schématise le principe de fonctionnement d'un hydrure métallique rechargeable.

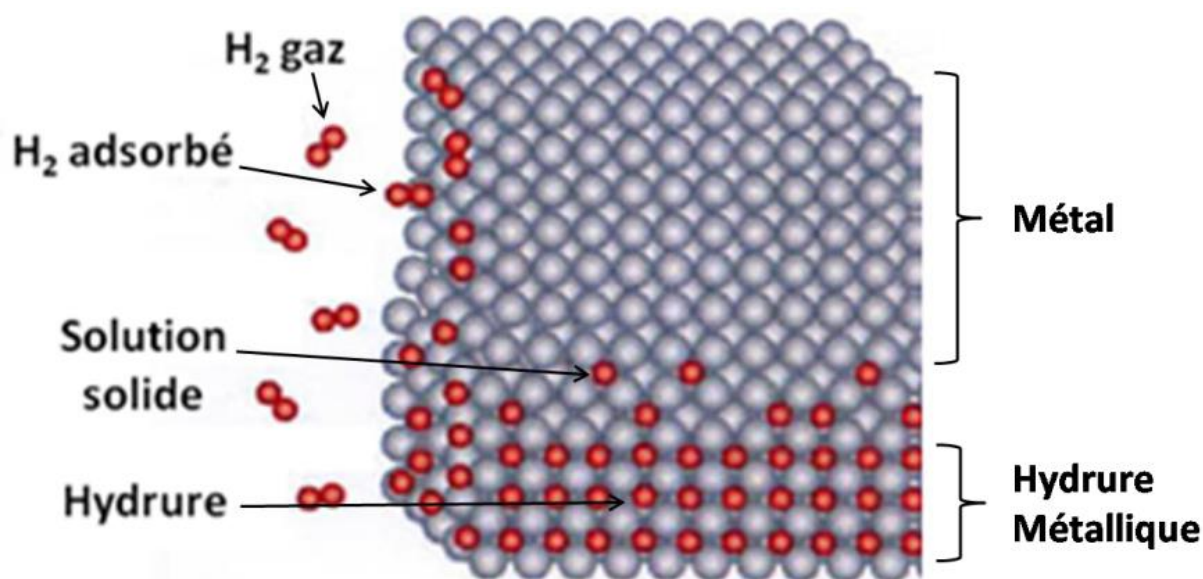


Figure I.21: Principe de fonctionnement d'un hydrure métallique rechargeable [54].

Le tableau I.8 regroupe les différents types de matériaux solides adoptés pour le stockage d'hydrogène, les caractéristiques, les applications ainsi que des exemples pour chaque type de ces matériaux.

Tableau I.8: Les différents matériaux solides pour le stockage d'hydrogène.

Type de Matériau	Caractéristiques	Exemples	Applications	Réf
Hydrures Métalliques	- Capables d'absorber/désorber de l'hydrogène via des réactions chimiques. - Dépendent de la température et de la pression pour la libération d'hydrogène.	- TiH ₂ , - LaNi ₅ H ₆	- Utilisés dans des batteries d'hydrogène, - Le stockage pour les énergies renouvelables.	[88]
Hydrures Complexes	- Stockent de grandes quantités d'hydrogène. - Nécessitent souvent des catalyseurs pour réduire la température de décomposition.	- NaAlH ₄ , - LiBH ₄	- Potentiels pour les systèmes de stockage d'énergie mobiles et fixes.	[89]
Matériaux à Base de Carbone	- Adsorption physique d'hydrogène sur une surface spécifique élevée. - Les interactions sont faibles, permettant une libération facile à température ambiante.	- Nanotubes de carbone, - Graphène	- Stockage d'énergie, - Applications automobiles, notamment dans les véhicules à pile à combustible.	[90]
Matériaux Organiques de Frameworks (MOFs)	- Structures cristallines avec une porosité élevée. - Excellente surface spécifique pour l'adsorption d'hydrogène.	- MOF-177	- Idéaux pour la capture et le stockage d'hydrogène à haute pression, - La purification de l'hydrogène.	[91]
Matériaux Poreux Non Organiques	- Offrent une structure poreuse pour l'adsorption physique d'hydrogène. - Fonctionnent bien à basse température et à haute pression.	- Silices mésoporeuses	- Convient pour le stockage d'énergie et comme supports de catalyseurs.	[92]

I.8.5 Avantages et inconvénients de chaque type de stockage

Le stockage de l'hydrogène joue un rôle important dans le déploiement de technologies énergétiques propres, notamment pour la mobilité, l'industrie, et le stockage d'énergie à grande échelle. Chaque type de stockage d'hydrogène présente des avantages et des inconvénients spécifiques qui influencent son application potentielle. Le **tableau I.9** résume ces avantages et ces défis.

Tableau I.9: Avantages et inconvénients de chaque type de stockage.

Type de Stockage	Avantages	Inconvénients	Réf
Gaz	✓ Facilité de stockage et de transport dans des réservoirs pressurisés.	× Faible densité énergétique. × Nécessite des réservoirs résistants à la pression. × Risque de fuite.	[5]
Liquide	✓ Densité énergétique plus élevée que le stockage gazeux. ✓ Moins de risque de fuite par rapport au stockage gazeux.	× Nécessite des réservoirs cryogéniques pour le stockage à basse température. × Coûts de liquéfaction élevés.	[93]
Solide	✓ Densité énergétique potentiellement plus élevée que le stockage gazeux. ✓ Peut offrir une sécurité accrue par rapport au stockage liquide ou gazeux. ✓ Stockage réversible possible avec certains matériaux.	× Cinétique d'adsorption/désorption souvent lente. × Température et pression de stockage parfois contraignantes. × Coûts de production élevés pour certains matériaux.	[7] [54]

I.9 Etats de l'art sur les hydrures métalliques

- En 1974, une avancée significative a été réalisée dans le domaine du stockage d'hydrogène grâce au premier stockage d'hydrogène sous forme d'hydrures métalliques [94]. Cette réalisation importante a eu lieu au sein du Commissariat à l'énergie atomique (CEA) de Grenoble, en France, un centre de recherche de renommée mondiale dans le domaine de l'énergie. L'expérience a impliqué l'utilisation de 900 kg d'un alliage de titane et de fer appelé TiFe. Ce choix d'alliage était basé sur ses propriétés favorables pour l'absorption et la désorption d'hydrogène, ainsi que sur sa capacité à stocker efficacement l'hydrogène tout en conservant une stabilité structurelle. L'alliage TiFe agit en tant que matrice dans laquelle l'hydrogène peut être absorbé et désorbé de manière réversible [95]. Plus précisément, cette expérience a permis de stocker 14,5 kg d'hydrogène dans les 900 kg d'alliage TiFe. Cette capacité de stockage démontre le potentiel prometteur des hydrures métalliques comme moyen de stockage d'hydrogène, offrant une alternative sûre et efficace par rapport aux méthodes de stockage conventionnelles à l'époque [96].
- Dans les années 1990 [97], [98], les hydrures de magnésium (MgH₂) ont capturé l'intérêt de la communauté scientifique pour leur potentiel exceptionnel en tant que matériaux de stockage d'hydrogène, offrant une capacité de stockage élevée par rapport à d'autres hydrures métalliques. Cette période a été marquée par une avancée significative grâce aux travaux de Bogdanović et Schwickardi en 1997 [89], qui ont joué un rôle pivot en démontrant comment l'ajout de

catalyseurs pouvait transformer l'efficacité de ces matériaux. Leur recherche a révélé que l'introduction de catalyseurs spécifiques dans les systèmes à base de MgH_2 permettait de surmonter l'un des principaux obstacles à l'utilisation pratique des hydrures de magnésium : les températures élevées requises pour la désorption de l'hydrogène [99]. En optimisant la composition du catalyseur, ils ont réussi à abaisser considérablement ces températures opérationnelles, tout en accélérant la cinétique d'absorption et de libération d'hydrogène. Cette percée a non seulement amélioré la viabilité des hydrures de magnésium pour des applications pratiques de stockage d'hydrogène mais a également ouvert de nouvelles voies de recherche pour l'amélioration des matériaux de stockage d'hydrogène à travers le développement de catalyseurs plus efficaces.

- Au tournant du millénaire, la découverte de l'alanate de sodium ($NaAlH_4$) en tant que matériau capable de stocker de l'hydrogène de manière réversible a représenté une avancée significative dans le domaine du stockage de l'hydrogène [100]. Cette percée, réalisée par l'équipe de recherche dirigée par Bogdanović et ses collaborateurs, a introduit une nouvelle classe de matériaux prometteurs pour le stockage d'hydrogène, marquant un jalon crucial dans la quête de solutions de stockage d'hydrogène efficaces et pratiques. L'étude de Bogdanović et al. a non seulement mis en lumière les capacités uniques de l'alanate de sodium pour le stockage réversible de l'hydrogène, mais a également ouvert la voie à l'exploration plus large des hydrures complexes [101]. Ces travaux ont souligné l'importance cruciale des catalyseurs pour optimiser les processus d'absorption et de désorption de l'hydrogène, en mettant en évidence leur capacité à modifier favorablement les cinétiques et à réduire les barrières énergétiques associées à ces réactions. L'impact de cette recherche s'est étendu bien au-delà de la découverte initiale, incitant à des études approfondies sur le rôle des catalyseurs dans divers systèmes d'hydrures métalliques et inspirant des innovations continues dans la conception et le développement de matériaux de stockage d'hydrogène avancés.
- Entre les années 2000-2009 [102], l'intérêt scientifique s'est considérablement orienté vers l'exploration des hydrures métalliques complexes, avec une attention particulière accordée aux systèmes incorporant le lithium et le bore. Cette période a été caractérisée par une quête de matériaux capables de stocker l'hydrogène à des densités énergétiques supérieures, essentielles pour les applications de l'énergie renouvelable et la mobilité durable. Dans ce contexte, les travaux menés par Orimo et ses collaborateurs [102] ont joué un rôle déterminant en identifiant le borohydrure de lithium ($LiBH_4$) comme un matériau particulièrement prometteur pour le stockage avancé d'hydrogène. Leur recherche a non seulement souligné les capacités exceptionnelles de $LiBH_4$ en termes de densité de stockage d'hydrogène, mais a également ouvert de nouvelles perspectives sur l'amélioration de la réversibilité et des cinétiques

d'absorption et de libération d'hydrogène par le biais de modifications chimiques et de l'ajout de catalyseurs [103]. Les travaux d'Orimo et al. Sur le LiBH_4 ont été publiés dans des revues scientifiques de premier plan, offrant une base solide pour la poursuite des recherches sur les hydrures complexes comme vecteurs de stockage d'hydrogène.

- Pendant les années 2010, des avancées significatives ont été réalisées dans le domaine de la nanostructuration des matériaux hydrures, répondant ainsi aux défis persistants liés à la cinétique lente et aux températures élevées de désorption. Les chercheurs, notamment Züttel et ses collègues [82], ont consacré leurs efforts à l'amélioration de l'applicabilité pratique des hydrures métalliques dans le stockage de l'hydrogène. Leur travail novateur a consisté à concevoir des structures nanométriques spécifiquement adaptées pour optimiser les propriétés de stockage d'hydrogène des matériaux hydrures. En exploitant les avantages de la nanostructuration, tels que l'augmentation de la surface spécifique et la réduction des distances de diffusion, ils ont réussi à améliorer considérablement les cinétiques d'absorption et de désorption de l'hydrogène, tout en réduisant les températures nécessaires pour ces processus critiques.
- Vers la fin des années 2010 et au début des années 2020, la recherche s'est concentrée sur le développement de solutions d'ingénierie visant à intégrer les systèmes de stockage à base d'hydrures métalliques dans les infrastructures d'énergie renouvelable et les applications de transport [104]. Les études ont exploré diverses approches, notamment la conception de systèmes hybrides combinant des hydrures métalliques avec d'autres méthodes de stockage d'hydrogène, dans le but d'optimiser à la fois les performances et les coûts de ces systèmes [105]. Ces recherches ont ouvert la voie à des avancées significatives dans la conception et l'implémentation de solutions de stockage d'hydrogène robustes et efficaces pour répondre aux besoins croissants en énergie propre et en mobilité durable.
- Pendant la période de 2020 à 2022, il y a eu des avancées significatives dans la compréhension des mécanismes de réaction et de diffusion de l'hydrogène dans les hydrures métalliques [106]. Les chercheurs ont exploré en profondeur les processus fondamentaux qui régissent l'absorption, la désorption et la diffusion de l'hydrogène au sein de ces matériaux [107]. Des études expérimentales et théoriques ont été menées pour élucider les cinétiques de réaction, les états d'hydruration / déhydruration, ainsi que les interactions à l'interface matériau/hydrogène [108]. Parallèlement, il y a eu une émergence de nouvelles techniques de caractérisation permettant d'étudier les propriétés à l'échelle nanométrique. Ces techniques ont permis aux chercheurs d'observer et de comprendre les phénomènes se produisant à des niveaux atomiques et moléculaires, ouvrant ainsi la voie à des avancées dans la conception et la fabrication de matériaux d'hydrures métalliques plus performants.

➤ Pendant la période de 2023 à 2024 [109], la recherche s'est concentrée sur les systèmes hybrides combinant les hydrures métalliques avec d'autres matériaux dans le but d'améliorer les performances de stockage d'hydrogène et la sécurité [110]. Les scientifiques ont exploré différentes approches pour intégrer les hydrures métalliques avec des matériaux compatibles afin d'optimiser les propriétés de stockage, de réduire les temps de recharge et de garantir une manipulation sûre de l'hydrogène [111]. Cette recherche a également examiné les applications potentielles de ces systèmes hybrides dans le domaine du transport et du stockage d'énergie. Les chercheurs ont évalué la faisabilité et les avantages de l'utilisation de ces matériaux dans des applications telles que les véhicules à hydrogène, les systèmes de stockage d'énergie stationnaire et les dispositifs de secours en cas de catastrophe.

I.10 Conclusion

L'hydrogène émerge comme une source d'énergie prometteuse dans le paysage mondial de l'énergie. Ses propriétés polyvalentes, sa capacité à être produite de manière propre et son potentiel d'application dans divers secteurs en font un acteur clé dans la transition vers une économie plus durable. Cependant, la résolution des défis techniques et économiques demeure cruciale pour concrétiser pleinement le potentiel de l'hydrogène en tant que pilier majeur de notre futur énergétique.

Dans le contexte de la transition énergétique vers des sources plus propres et durables, l'hydrogène se présente comme une alternative prometteuse aux combustibles fossiles traditionnels. Son potentiel réside dans sa capacité à être produit par diverses méthodes, chacune ayant ses spécificités en termes d'impact environnemental, de coût et de rendement. La diversité des procédés de production reflète la flexibilité de l'hydrogène à s'intégrer dans différents contextes énergétiques, tout en mettant en lumière les défis technologiques et économiques à surmonter pour optimiser son efficacité et sa durabilité. Parallèlement, le stockage de l'hydrogène représente un enjeu technique majeur, crucial pour sa distribution et son utilisation efficace dans une gamme variée d'applications. Les solutions de stockage doivent répondre à des critères stricts de sécurité, de capacité et de viabilité économique, afin de rendre l'hydrogène accessible et pratique pour les utilisateurs finaux. En résumé, le développement de l'hydrogène en tant que vecteur énergétique propre nécessite une approche holistique, prenant en compte l'ensemble du cycle de vie, depuis sa production jusqu'à son stockage et son utilisation, afin de maximiser son potentiel tout en minimisant son empreinte environnementale.

Références chapitre I

- [1] R. McCormach, "Henry Cavendish on the theory of heat," *Isis*, vol. 79, no. 1, pp. 37–67, 1988.
- [2] A. L. Lavoisier, *Réflexions sur le phlogistique, pour servir de développement à la théorie de la combustion & de la calcination, publiée en 1777*. Académie des sciences, 1783.
- [3] M. Faure, *Les frères Montgolfier et la conquête de l'air*. Edisud, 1983.
- [4] V. P. Dawson, *Taming liquid hydrogen: the Centaur upper stage rocket, 1958-2002*, vol. 4230. National Aeronautics and Space Administration,[NASA History Office,] Office ..., 2004.
- [5] J. A. Turner, "A realizable renewable energy future," *Science (80-.)*, vol. 285, no. 5428, pp. 687–689, 1999.
- [6] N. S. Lewis, "Research opportunities to advance solar energy utilization," *Science (80-.)*, vol. 351, no. 6271, p. aad1920, 2016.
- [7] A. Züttel, "Hydrogen storage methods," *Naturwissenschaften*, vol. 91, pp. 157–172, 2004.
- [8] M. Aravindan and P. Kumar, "Hydrogen towards sustainable transition: A review of production, economic, environmental impact and scaling factors," *Results Eng.*, p. 101456, 2023.
- [9] I. I. Cours, "L'HYDROGENE".
- [10] G. R. Desiraju, "A bond by any other name," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 50, no. 1, pp. 52–59, 2011.
- [11] P. W. Atkins, R. G. Ratcliffe, J. de Paula, and M. Wormald, *Physical chemistry for the life sciences*. Oxford University Press, 2023.
- [12] D. R. Lide, *CRC handbook of chemistry and physics*, vol. 85. CRC press, 2004.
- [13] D. Azig, "Author Correction: Hydrogen mini-Factory for domestic purposes (wind version)," *Sci. Rep.*, vol. 13, no. 1, p. 15214, 2023.
- [14] K. O. Findley, S. K. Lawrence, and M. K. O'Brien, "Engineering challenges associated with hydrogen embrittlement in steels," *Encycl. Mater. Met. Alloy*, vol. 2, pp. 235–249, 2022.
- [15] C. I. P. Stan, "Phases et nouveaux composés à base de magnésium pour le stockage de l'hydrogène." Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2008.
- [16] L. R. Gorjão, M Anvari, H Kantz, C Beck, D Witthaut, M Timme, B Schäfer. "Data-driven model of the power-grid frequency dynamics," *IEEE access*, vol. 8, pp. 43082–43097, 2020.
- [17] N. Armaroli and V. Balzani, "The hydrogen issue," *ChemSusChem*, vol. 4, no. 1, pp. 21–36, 2011.
- [18] N. I. Badea, "Hydrogen as energy sources—basic concepts," *Energies*, vol. 14, no. 18, p.

- 5783, 2021.
- [19] H. N. Dinh, "Clean Hydrogen Production R&D at NREL," National Renewable Energy Laboratory (NREL), Golden, CO (United States), 2023.
- [20] Q. Hassan, S. Algburi, A. Z. Sameen, H. M. Salman, and M. Jaszczur, "Green hydrogen: A pathway to a sustainable energy future," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 50, pp. 310–333, 2024.
- [21] A. Akinrinlola, "Replacing combustion engines with hydrogen fuel cells to power mining haul trucks: challenges and opportunities," 2022.
- [22] M. West, A. Al-Douri, K. Hartmann, W. Buttner, and K. M. Groth, "Critical review and analysis of hydrogen safety data collection tools," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 47, no. 40, pp. 17845–17858, 2022.
- [23] J. B. Von Colbe, JR Ares, J Barale, M Baricco, C Buckley, G Capurso, N Gallandat, DM Grant,... "Application of hydrides in hydrogen storage and compression: Achievements, outlook and perspectives," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 15, pp. 7780–7808, 2019.
- [24] S. S. Kumar and V. Himabindu, "Hydrogen production by PEM water electrolysis—A review," *Mater. Sci. Energy Technol.*, vol. 2, no. 3, pp. 442–454, 2019.
- [25] W. Aleem, N. Mellon, S. Sufian, M. I. A. Mutalib, and D. Subbarao, "A model for the estimation of surface tension of pure hydrocarbon liquids," *Pet. Sci. Technol.*, vol. 33, no. 23–24, pp. 1908–1915, 2015.
- [26] J. G. Speight, *Handbook of Gasification Technology: Science, Processes, and Applications*. John Wiley & Sons, 2020.
- [27] P. Leprince and P. Trambouze, *Le raffinage du pétrole: Procédés de transformation*. 3, vol. 3. Editions Technip, 1998.
- [28] S. Sharma and S. K. Ghoshal, "Hydrogen the future transportation fuel: From production to applications," *Renew. Sustain. energy Rev.*, vol. 43, pp. 1151–1158, 2015.
- [29] K. Zeng and D. Zhang, "Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications," *Prog. energy Combust. Sci.*, vol. 36, no. 3, pp. 307–326, 2010.
- [30] N. O. R. E. L. H. BOUDEBOUZE, "Etude des propriétés physiques des métaux pour le stockage d'hydrogène," 2022.
- [31] M. Carmo, D. L. Fritz, J. Mergel, and D. Stolten, "A comprehensive review on PEM water electrolysis," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 12, pp. 4901–4934, 2013.
- [32] Y. Naimi and A. Antar, "Hydrogen generation by water electrolysis," *Adv. Hydrog. Gener. Technol.*, vol. 1, 2018.
- [33] A. Ursúa Rubio, L. Gandía Pascual, and P. Sanchis Gúrpide, "Hydrogen production from water electrolysis: current status and future trends," *Proc. IEEE*, 100 (2), 2012, 2012.

- [34] V. Schröder, B. Emonts, H. Janßen, and H. Schulze, "Explosion limits of hydrogen/oxygen mixtures at initial pressures up to 200 bar," *Chem. Eng. Technol. Ind. Chem. Equipment-Process Eng.*, vol. 27, no. 8, pp. 847–851, 2004.
- [35] X. Yue and J. T. S. Irvine, "Modification of LSCM–GDC cathodes to enhance performance for high temperature CO₂ electrolysis using solid oxide electrolysis cells (SOECs)," *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 15, pp. 7081–7090, 2017.
- [36] O. Bičáková and P. Straka, "Production of hydrogen from renewable resources and its effectiveness," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 16, pp. 11563–11578, 2012.
- [37] P. McKendry, "Energy production from biomass (part 1): overview of biomass," *Bioresour. Technol.*, vol. 83, no. 1, pp. 37–46, 2002.
- [38] B. Boumeddane, "Production du Syngas par Gazéification de la Biomasse," in *CFM 2015-22ème Congrès Français de Mécanique*, AFM, Maison de la Mécanique, 39/41 rue Louis Blanc-92400 Courbevoie, 2015.
- [39] A. V Bridgwater, "Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading," *Biomass and bioenergy*, vol. 38, pp. 68–94, 2012.
- [40] A. V Bridgwater, "The technical and economic feasibility of biomass gasification for power generation," *Fuel*, vol. 74, no. 5, pp. 631–653, 1995.
- [41] A. Demirbaş, "Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals," *Energy Convers. Manag.*, vol. 42, no. 11, pp. 1357–1378, 2001.
- [42] P. Basu, *Biomass gasification and pyrolysis: practical design and theory*. Academic press, 2010.
- [43] E. L. N. Escobar, T. A. Da Silva, C. L. Pirich, M. L. Corazza, and L. Pereira Ramos, "Supercritical fluids: a promising technique for biomass pretreatment and fractionation," *Front. Bioeng. Biotechnol.*, vol. 8, p. 252, 2020.
- [44] Z. Ying, X. Zheng, and G. Cui, "Detailed kinetic study of the electrochemical Bunsen reaction in the sulfur–iodine cycle for hydrogen production," *Energy Convers. Manag.*, vol. 115, pp. 26–31, 2016.
- [45] P. Charvin, "Production d'hydrogène par cycles thermochimiques de dissociation de l'eau couplés à une source d'énergie solaire." Perpignan, 2007.
- [46] A. V Bridgwater, "Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 51, no. 1–2, pp. 3–22, 1999.
- [47] T. M. Ismail and M. Abd El-Salam, "Parametric studies on biomass gasification process on updraft gasifier high temperature air gasification," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 112, pp. 1460–1473, 2017.
- [48] M. Balat, H. Balat, and C. Öz, "Progress in bioethanol processing," *Prog. energy Combust.*

- Sci.*, vol. 34, no. 5, pp. 551–573, 2008.
- [49] L. A. Chimetto Tonon *et al.*, “Quantitative detection of active vibrios associated with white plague disease in *Mussismilia braziliensis* corals,” *Front. Microbiol.*, vol. 8, p. 2272, 2017.
- [50] B. E. Logan and K. Rabaey, “Conversion of wastes into bioelectricity and chemicals by using microbial electrochemical technologies,” *Science (80-.)*, vol. 337, no. 6095, pp. 686–690, 2012.
- [51] J. A. Turner, “Sustainable hydrogen production,” *Science (80-.)*, vol. 305, no. 5686, pp. 972–974, 2004.
- [52] G. Colangelo, G. Spirito, M. Milanese, and A. de Risi, “Progresses in Analytical Design of Distribution Grids and Energy Storage,” *Energies*, vol. 14, no. 14, p. 4270, 2021.
- [53] M. Benghanem *et al.*, “Hydrogen production methods based on solar and wind energy: a review,” *Energies*, vol. 16, no. 2, p. 757, 2023.
- [54] L. Schlapbach and A. Züttel, “Hydrogen-storage materials for mobile applications,” *Nature*, vol. 414, no. 6861, pp. 353–358, 2001.
- [55] H. Jameel and D. R. Keshwani, “Thermochemical conversion of biomass to power and fuels,” in *Biomass to renewable energy processes*, CRC Press, 2017, pp. 375–421.
- [56] R. Kumar, A. Kumar, and A. Pal, “An overview of conventional and non-conventional hydrogen production methods,” *Mater. Today Proc.*, vol. 46, pp. 5353–5359, 2021.
- [57] S. Ghahari, L. Assi, K. Carter, and S. Ghotbi, “The future of hydrogen fueling systems for fully automated vehicles,” in *International Conference on Transportation and Development 2019*, American Society of Civil Engineers Reston, VA, 2019, pp. 66–76.
- [58] B. Page, G. Turan, A. Zapantis, J. Burrows, C. Consoli, J. Erikson, I. Havercroft, D. Kearns, H. Liu, D. Rassool, E. Tamme, L. Temple-Smith, A. Townsend and T. Zhang. “The global status of CCS 2020: vital to achieve net zero,” 2020.
- [59] E. Bianco and H. Blanco, “Green hydrogen: a guide to policy making,” 2020.
- [60] M. Hermesmann and T. E. Müller, “Green, turquoise, blue, or grey? Environmentally friendly hydrogen production in transforming energy systems,” *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 90, p. 100996, 2022.
- [61] T. I. Korányi, M. Németh, A. Beck, and A. Horváth, “Recent advances in methane pyrolysis: Turquoise hydrogen with solid carbon production,” *Energies*, vol. 15, no. 17, p. 6342, 2022.
- [62] H. Barthélémy, M. Weber, and F. Barbier, “Hydrogen storage: Recent improvements and industrial perspectives,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 11, pp. 7254–7262, 2017.
- [63] D. Mori and K. Hirose, “Recent challenges of hydrogen storage technologies for fuel cell vehicles,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 10, pp. 4569–4574, 2009.
- [64] L. NANCY, L. THIAIS, and L. BESANCON, “Projet SOLHY: Analyse et développement

- d'une SOLution HYbride combinant les voies solide et gazeuse pour le stockage d'hydrogène." Action concertée énergie CNRS-Ministère de la Recherche, 2006.
- [65] J. Yan, *Handbook of Clean Energy Systems, 6 Volume Set*, vol. 5. John Wiley & Sons, 2015.
- [66] S. M. Aceves, G. D. Berry, J. Martinez-Frias, and F. Espinosa-Loza, "Vehicular storage of hydrogen in insulated pressure vessels," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 31, no. 15, pp. 2274–2283, 2006.
- [67] R. Teitel, "Hydrogen storage in glass microspheres," *Rept. BNL*, vol. 51439, pp. 1–31, 1981.
- [68] G. Walker, "Hydrogen storage technologies," in *Solid-state hydrogen storage*, Elsevier, 2008, pp. 3–17.
- [69] B. Wu, B. Zhai, H. Mu, X. Peng, C. Wang, and A. K. Patwary, "Evaluating an economic application of renewable generated hydrogen: A way forward for green economic performance and policy measures," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, pp. 1–15, 2021.
- [70] M. Aziz, "Liquid hydrogen: A review on liquefaction, storage, transportation, and safety," *Energies*, vol. 14, no. 18, p. 5917, 2021.
- [71] T. Riis, G. Sandrock, Ø. Ulleberg, and P. J. S. Vie, "Hydrogen storage—gaps and priorities," *HIA HCG storage Pap.*, vol. 11, pp. 1-11p, 2005.
- [72] T. O. Saetre, *Hydrogen Power: Theoretical and Engineering Solutions: Proceedings of the Hypothesis II Symposium Held in Grimstad, Norway, 18-22 August 1997*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [73] S. Shi and J.-Y. Hwang, "Research frontier on new materials and concepts for hydrogen storage," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 2, pp. 224–228, 2007.
- [74] P. Lebrun, "La cryogénie, clé de la science et de la technologie avancées," *Bull. l'IIF-n*, p. 6, 2003.
- [75] P. de Rango, S. Nachev, D. Fruchart, P. Marty, and S. Miraglia, "Le stockage solide de l'hydrogène au service des énergies renouvelables," in *Matériaux 2015*, 2015.
- [76] S. Bae, I. Jeon, J. Mahmood, and J. Baek, "Molybdenum-Based Carbon Hybrid Materials to Enhance the Hydrogen Evolution Reaction," *Chem. Eur. J.*, vol. 24, no. 69, pp. 18158–18179, 2018.
- [77] S. Karim and A. Faissal, "National renewable energy laboratory," in *Handbook of Algal Biofuels*, Elsevier, 2022, pp. 599–613.
- [78] D. Scott and S. Gössling, "Destination net-zero: what does the international energy agency roadmap mean for tourism?," *J. Sustain. Tour.*, vol. 30, no. 1, pp. 14–31, 2021.
- [79] D. K. Madheswaran, M. Thangamuthu, S. Gnanasekaran, S. Gopi, T. Ayyasamy, and S. S. Pardeshi, "Powering the Future: Progress and Hurdles in Developing Proton Exchange Membrane Fuel Cell Components to Achieve Department of Energy Goals—A Systematic

- Review,” *Sustainability*, vol. 15, no. 22, p. 15923, 2023.
- [80] WL Mao, H Mao, AF Goncharov, VV Struzhkin, Q Guo, J Hu, J Shu, RJ Hemley, “Hydrogen clusters in clathrate hydrate,” *Science (80-.)*, vol. 297, no. 5590, pp. 2247–2249, 2002.
- [81] J. L. C. Rowsell, A. R. Millward, K. S. Park, and O. M. Yaghi, “Hydrogen sorption in functionalized metal–organic frameworks,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, no. 18, pp. 5666–5667, 2004.
- [82] A. Züttel, A. Remhof, A. Borgschulte, and O. Friedrichs, “Hydrogen: the future energy carrier,” *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 368, no. 1923, pp. 3329–3342, 2010.
- [83] I. P. Jain, C. Lal, and A. Jain, “Hydrogen storage in Mg: a most promising material,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 10, pp. 5133–5144, 2010.
- [84] G. Sandrock, “A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view,” *J. Alloys Compd.*, vol. 293, pp. 877–888, 1999.
- [85] K Sumida, S Horike, SS Kaye, ZR Herm, WL Queen, CM Brown, F Grandjean, GJ Long, “Hydrogen storage and carbon dioxide capture in an iron-based sodalite-type metal–organic framework (Fe-BTT) discovered via high-throughput methods,” *Chem. Sci.*, vol. 1, no. 2, pp. 184–191, 2010.
- [86] B. Sakintuna, F. Lamari-Darkrim, and M. Hirscher, “Metal hydride materials for solid hydrogen storage: a review,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 9, pp. 1121–1140, 2007.
- [87] M. U. Niemann, S. S. Srinivasan, A. R. Phani, A. Kumar, D. Y. Goswami, and E. K. Stefanakos, “Nanomaterials for hydrogen storage applications: a review,” *J. Nanomater.*, vol. 2008, 2008.
- [88] P. Adelhelm and P. E. De Jongh, “The impact of carbon materials on the hydrogen storage properties of light metal hydrides,” *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 8, pp. 2417–2427, 2011.
- [89] B. Bogdanović and M. Schwickardi, “Ti-doped alkali metal aluminium hydrides as potential novel reversible hydrogen storage materials,” *J. Alloys Compd.*, vol. 253, pp. 1–9, 1997.
- [90] A. C. Dillon, “Storage Of Hydrogen In Single-walled Carbon Nanotubes,” *Nature*, vol. 386, p. 147, 1996.
- [91] J. L. C. Rowsell and O. M. Yaghi, “Strategies for hydrogen storage in metal–organic frameworks,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 44, no. 30, pp. 4670–4679, 2005.
- [92] E. Reguera, “Materials for hydrogen storage in nanocavities: design criteria,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 22, pp. 9163–9167, 2009.
- [93] J. M. Ogden, “Prospects for building a hydrogen energy infrastructure,” *Annu. Rev. energy Environ.*, vol. 24, no. 1, pp. 227–279, 1999.

- [94] H. Buchner, "Perspectives for metal hydride technology," *Prog. energy Combust. Sci.*, vol. 6, no. 4, pp. 331–346, 1980.
- [95] J.-S. Shih, Y.-F. Tzeng, and J.-B. Yang, "Principal component analysis for multiple quality characteristics optimization of metal inert gas welding aluminum foam plate," *Mater. Des.*, vol. 32, no. 3, pp. 1253–1261, 2011.
- [96] M. G. Zwanziger, C. C. Santana, and S. C. Santos, "Hydrogen storage in the form of metal hydrides," 1984.
- [97] E. Bartmann *et al.*, "Active magnesium from catalytically prepared magnesium hydride or from magnesium anthracene and its uses in the synthesis," *Chem. Ber.*, vol. 123, no. 7, pp. 1517–1528, 1990.
- [98] B. Bogdanovic, P. Bons, M. Schwickardi, and K. Seevogel, "Tetrahydrofuran-Soluble Magnesium Dihydride by Catalytic Hydrogenation of Magnesium*," *Chem. Ber.*, vol. 124, no. 5, pp. 1041–1050, 1991.
- [99] B. Bogdanović, P. Bons, S. Konstantinović, M. Schwickardi, and U. Westeppe, "Diorganomagnesium Compounds from Magnesium, Hydrogen, and 1-Alkenes and Their Application in Synthesis," *Chem. Ber.*, vol. 126, no. 6, pp. 1371–1383, 1993.
- [100] B. Bogdanović, R. A. Brand, A. Marjanović, M. Schwickardi, and J. Tölle, "Metal-doped sodium aluminium hydrides as potential new hydrogen storage materials," *J. Alloys Compd.*, vol. 302, no. 1–2, pp. 36–58, 2000.
- [101] B. Bogdanović and M. Schwickardi, "Ti-doped NaAlH₄ as a hydrogen-storage material—preparation by Ti-catalyzed hydrogenation of aluminum powder in conjunction with sodium hydride," *Appl. Phys. A*, vol. 72, pp. 221–223, 2001.
- [102] S. Orimo, Y. Nakamori, and A. Züttel, "Material properties of MBH₄ (M= Li, Na, andK)," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 108, no. 1–2, pp. 51–53, 2004.
- [103] M. Menjo, H.-W. Li, M. Matsuo, K. Ikeda, and S. Orimo, "Synthesis and partial dehydrogenation of the impregnated lithium borohydride, LiBH₄," *J. Ceram. Soc. Japan*, vol. 117, no. 1364, pp. 457–460, 2009.
- [104] K. Benyelloul, Y. Bouhadda, M. Bououdina, H. I. Faraoun, H. Aourag, and L. Seddik, "The effect of hydrogen on the mechanical properties of FeTi for hydrogen storage applications," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 24, pp. 12667–12675, 2014.
- [105] K. Benyelloul, Y. Bouhadda, M. Bououdina, N. Fenineche, H. Aourag, and H. I. Faraoun, "Structural, electronic, optical and elastic properties of Mg₃TH₇ (T= Mn, Tc and Re) complex hydrides: First-principles calculations," *J. Renew. Energies*, vol. 18, no. 4, pp. 611–631, 2015.
- [106] MS Salman, C Prathana, Q Lai, T Wang, N Rambhujun, K Srivastava, KF Ageuy-Zinsou.

- “Catalysis in Solid Hydrogen Storage: Recent Advances, Challenges, and Perspectives,” *Energy Technol.*, vol. 10, no. 9, p. 2200433, 2022.
- [107] EM Dematteis, MB Amdisen, T Autrey, J Barale, ME Bowden, CE Buckley. “Hydrogen storage in complex hydrides: past activities and new trends,” *Prog. Energy*, vol. 4, no. 3, p. 32009, 2022.
- [108] N. T. CIOBANU and A. G. ŞCHIOPU, “Hydrogen Production and Solid-State Storage: A Review,” *Ann. “Dunarea Jos” Univ. Galati. Fascicle IX, Metall. Mater. Sci.*, vol. 46, no. 3, pp. 5–14, 2023.
- [109] P Halder, M Babaie, F Salek, N Haque, R Savage, S Stevanovic, TA Bodisco, A Zare. “Advancements in hydrogen production, storage, distribution and refuelling for a sustainable transport sector: Hydrogen fuel cell vehicles,” *Int. J. Hydrogen Energy*, 2023.
- [110] F. J. Desai, M. N. Uddin, M. M. Rahman, and R. Asmatulu, “A critical review on improving hydrogen storage properties of metal hydride via nanostructuring and integrating carbonaceous materials,” *Int. J. Hydrogen Energy*, 2023.
- [111] Y. Cho, H. Cho, and E. S. Cho, “Nanointerface Engineering of Metal Hydrides for Advanced Hydrogen Storage,” *Chem. Mater.*, vol. 35, no. 2, pp. 366–385, 2023.

Chapitre II
Méthodes de calcul

II.1 Introduction

L'analyse de données est une discipline qui vise à extraire des informations significatives à partir de grands ensembles de données. Elle englobe un ensemble de techniques et de méthodes statistiques, mathématiques et informatiques permettant d'explorer, de comprendre et de tirer des conclusions à partir des données collectées. L'objectif principal de l'analyse de données est de découvrir des modèles, des tendances ou des relations cachées au sein des données, afin de prendre des décisions éclairées ou de formuler des prédictions [1].

L'analyse de données peut prendre différentes formes en fonction de la nature des données et des objectifs de l'analyse. Elle peut inclure des méthodes descriptives pour résumer et visualiser les données, des méthodes inférentielles pour tirer des conclusions sur une population à partir d'un échantillon, des méthodes prédictives pour formuler des prédictions sur des nouvelles données et des méthodes exploratoires pour découvrir des structures ou des clusters dans les données [2].

L'analyse de données est largement utilisée dans de nombreux domaines scientifiques tels que la finance, le marketing, la santé, la biologie, l'environnement, les sciences sociales, l'ingénierie et bien d'autres.

Avec l'avènement des moyens informatiques modernes depuis les années 1990, d'énormes volumes de données numériques ont été générés et archivés. Si ces données sont souvent collectées pour des services spécifiques ou pour répondre à des questions précises, l'analyse de grands volumes de données est devenue une préoccupation majeure.

Cet intérêt a donné naissance à une nouvelle branche scientifique baptisée "découverte de connaissances dans les bases de données" (Knowledge Discovery in Databases - KDD). Son objectif est de développer des outils et des approches de fouille de données, communément appelés DataMining, capables d'analyser de vastes ensembles de données [3]. Ces techniques d'analyse, bien qu'issues de la statistique classique, comprennent des méthodes telles que les histogrammes, les courbes de concentration, la régression linéaire, l'analyse des corrélations et la classification ascendante hiérarchique.

Par ailleurs, quelques-unes de ces approches ont été ajustées afin de traiter et d'analyser des données dans le contexte de l'extraction et de l'analyse de données. Elles font dorénavant partie intégrante du champ de la fouille de données. Parmi ces méthodes figurent l'Analyse en Composantes Principales (ACP) – (Principal Component Analysis ; PCA), les Réseaux de Neurones Artificiels (RNA) – (Artificial Neural Network ; ANN) et les Algorithmes Génétiques (AG) – (genetic algorithms ; GA). Ces approches offrent des outils puissants pour explorer, interpréter et exploiter les vastes ensembles de données disponibles dans divers domaines [3]. Il existe deux grandes catégories de méthodes, les méthodes sélectives et les méthodes prédictives.

Dans ce chapitre, on s'intéresse uniquement à trois techniques de l'exploitation et de l'analyse de données : deux techniques prédictives qui sont les réseaux de neurones artificiels (**RNA**) et les algorithmes génétiques (**AG**), et une technique sélective qu'est l'analyse en composante principale (**ACP**). Ces trois approches ont bénéficié d'une croissance significative récemment en raison de l'accroissement spectaculaire de la capacité de traitement des ordinateurs, en particulier grâce à l'émergence de structures massivement parallèles qui tirent parti de leur parallélisme intégré.

Dans notre travail de thèse, nous avons principalement exploré deux approches : l'analyse en composantes principales (**ACP**) à des fins descriptives et les réseaux de neurones artificiels (**RNA**) pour des objectifs prédictifs. Cependant, nous avons également introduit une troisième méthode, basée sur les algorithmes génétiques (**AG**), afin d'enrichir le contenu de la thèse. Cette décision découle à la fois de l'importance de cette méthode et de son utilisation répandue dans le domaine du stockage de l'hydrogène à l'état solide, en particulier dans les hydrures métalliques.

II.2 Réseaux de neurones

II.2.1 Historique

L'histoire des réseaux de neurones remonte aux années 1940 avec les premières études sur les modèles de neurones artificiels. Voici un aperçu de l'historique des réseaux de neurones :

- ✚ **1943** : *Mc. Culloch* et *W. Pitts* proposent le premier modèle formel de neurone artificiel, le "neurone de *Mc.Culloch-Pitts*", qui a jeté les bases des réseaux de neurones modernes [4].
- ✚ **1949** : *D. Hebb*, un chercheur en physiologie des États-Unis, a exposé dans son livre "The Organization of Behavior" une méthode d'apprentissage. Cette règle a continué d'inspirer de nombreux modèles de réseaux jusqu'à nos jours.
- ✚ **1956** : Le mathématicien *Frank Rosenblatt* invente le perceptron, un modèle de réseau de neurones à une seule couche, capable d'apprendre et de reconnaître des motifs simples [5].
- ✚ **1960-1970** : Les réseaux de neurones connaissent une période de développement et de recherche intense, mais sont limités par les capacités de calcul de l'époque.
- ✚ **1986** : Le chercheur *Geoffrey Hinton* et ses collègues ont introduit l'algorithme de rétropropagation du gradient, qui permet d'entraîner efficacement des réseaux de neurones multicouches [6].
- ✚ **1990-2000** : Les réseaux de neurones rencontrent des difficultés et connaissent un déclin d'intérêt de la part de la communauté scientifique, en raison de limitations de performance et de la popularité croissante des autres techniques d'apprentissage automatique.
- ✚ **2000** : Les avancées technologiques, telles que l'augmentation de la puissance de calcul et la disponibilité de grandes quantités de données, relancent l'intérêt pour les réseaux de neurones.

✚ **2012** : L'équipe de recherche de *Geoffrey Hinton* remporte le concours ImageNet en utilisant un réseau de neurones profond appelé "AlexNet", marquant le début de la renaissance des réseaux de neurones profonds [7].

Depuis lors, les réseaux de neurones ont connu une croissance exponentielle et ont été appliqués avec succès dans de nombreux domaines tels que la vision par ordinateur, le traitement du langage naturel, la reconnaissance vocale, les jeux, la robotique et bien d'autres.

II.2.2 Définitions

Les réseaux de neurones artificiels sont des structures informatiques qui tirent leur inspiration du mode de fonctionnement du cerveau humain. Leur utilisation s'étend à des domaines tels que l'apprentissage automatique et le traitement de données. Les réseaux de neurones sont composés de plusieurs unités de traitement appelées neurones, interconnectées par des poids synaptiques. Chaque neurone reçoit des signaux d'entrée, effectue des calculs et transmet des signaux de sortie. L'apprentissage dans les réseaux de neurones se fait par l'ajustement des poids synaptiques pour optimiser la performance du réseau dans une tâche spécifique. Les réseaux de neurones peuvent être utilisés pour la classification, la reconnaissance de motifs, la prédiction, la génération de modèles, le traitement du langage naturel et bien d'autres applications [8, 9].

Les réseaux de neurones sont souvent organisés en couches. La couche d'entrée reçoit les signaux d'entrée, la couche de sortie génère les résultats et les couches intermédiaires, appelées couches cachées, effectuent des calculs intermédiaires. Chaque neurone dans une couche est connecté à tous les neurones de la couche précédente et de la couche suivante, formant ainsi un réseau complexe. Les signaux se propagent de la couche d'entrée à la couche de sortie, en passant par les couches intermédiaires, où les calculs sont effectués à l'aide des poids synaptiques [8].

Les réseaux de neurones peuvent être entraînés à partir de données d'apprentissage afin d'ajuster les poids synaptiques de manière à minimiser une fonction de coût ou d'erreur. L'algorithme de rétropropagation du gradient est l'une des techniques d'apprentissage couramment utilisées pour entraîner les réseaux de neurones. Il consiste à calculer les gradients de la fonction de coût par rapport aux poids synaptiques et à les utiliser pour ajuster les poids à chaque itération. L'apprentissage peut être supervisé, où les exemples d'entrée sont associés à des étiquettes de sortie, ou non supervisé, où le réseau découvre des motifs ou des structures dans les données sans étiquettes préalables [9].

Les réseaux de neurones sont utilisés dans de nombreux domaines et ont connu des avancées significatives ces dernières années grâce aux progrès de la puissance de calcul et à la disponibilité de grandes quantités de données. Ils ont permis d'obtenir des résultats remarquables dans des domaines tels que la reconnaissance d'images, la traduction automatique, la reconnaissance vocale, la prédiction de séries temporelles et bien d'autres [9].

II.2.3 Neurone formel

Un neurone formel, également connu sous le nom de neurone artificiel ou neurone de McCulloch-Pitts, est un modèle mathématique simplifié d'un neurone biologique. Ce concept a été introduit par Warren McCulloch et Walter Pitts en 1943 [4].

Le neurone formel prend en entrée des signaux pondérés, les combine à l'aide de poids synaptiques et applique une fonction d'activation pour produire une sortie. La fonction d'activation peut être une fonction seuil, une fonction sigmoïde, une fonction linéaire ou toute autre fonction non linéaire [8].

Visuellement, un neurone formel est souvent représenté par un cercle ou un nœud, qui représentent la somme pondérée des signaux d'entrée. Les poids synaptiques sont généralement indiqués par des lignes ou des flèches attachées aux connexions entre le neurone et les entrées. La sortie du neurone est générée en appliquant la fonction d'activation à la somme pondérée des entrées [8].

Un exemple de neurone formel, comme illustré dans la **figure II.1**, est un modèle mathématique qui peut transformer une ou plusieurs entrées (x) en une ou plusieurs sorties (y). Inspiré par la structure et les fonctions des neurones naturels [3], il effectue une transformation algébrique non linéaire sur ses données d'entrée.

Dans sa forme la plus élémentaire, un neurone calcule la somme pondérée des entrées reçues, puis applique une fonction d'activation, généralement non linéaire, pour produire la valeur de sortie finale.

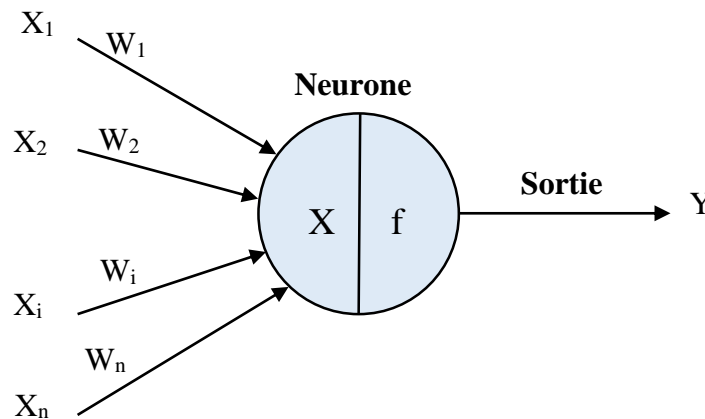


Figure II.1: un neurone formel.

Les variables d'entrée du neurone sont représentées par x_i ($i = 1, \dots, n$), les paramètres w_i sont dénommés poids synaptique ou simplement le poids, et la sortie du neurone est déterminée par:

$$sortie = f(x) \text{ avec } x = \sum_{i=1}^n w_i x_i \tag{II.1}$$

L'état d'activation du neurone, représenté par x (aussi appelé état ou activité), est associé à la fonction d'activation f , généralement croissante et bornée. Parmi les fonctions les plus couramment utilisées figurent la fonction signe, la fonction linéaire saturée et la fonction sigmoïde, parmi d'autres (**Figure II.2**). Le choix de la fonction d'activation dépend du positionnement du neurone dans le réseau et des

exigences spécifiques du domaine d'application, permettant ainsi d'obtenir des performances optimales [3].

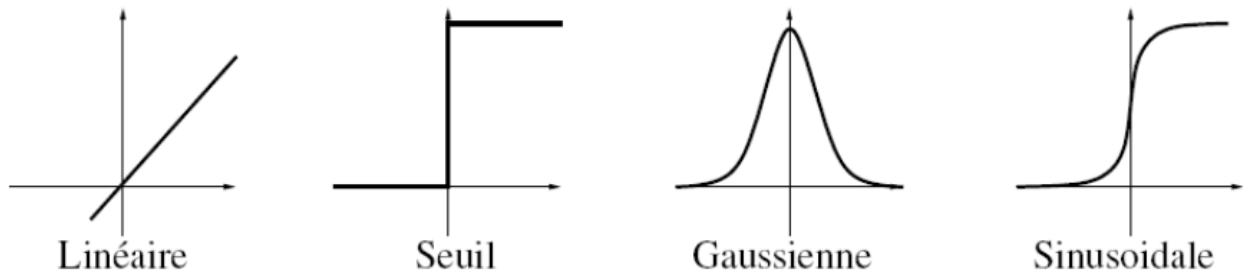


Figure II.2: Différentes fonctions d'activation usuelles.

II.2.4 Réseaux de neurones artificiels (RNA)

Les réseaux de neurones artificiels (RNA), également appelés réseaux neuronaux ou réseaux de neurones profonds, sont des modèles informatiques inspirés du fonctionnement du cerveau humain. Leur utilisation permet de résoudre des problèmes complexes en effectuant des calculs parallèles et en apprenant à partir des données [10].

Un RNA représente un ensemble de connexions entre des neurones artificiels, imitant ainsi le fonctionnement fondamental des réseaux neuronaux biologiques afin de modéliser des systèmes particuliers. Leur utilité en modélisation est largement reconnue, surtout lorsqu'il s'agit de situations où les relations entre les données ne sont pas bien comprises, fournissant ainsi une méthode alternative pour simuler des défis complexes. [11,12].

Les neurones artificiels sont souvent organisés en réseaux qui varient en fonction du type de connexion entre les neurones [13]. Les approches de modélisation et de contrôle des processus incluent le perceptron de Rosenblatt et les réseaux de Hopfield. Ces réseaux comprennent un nombre limité de neurones disposés en couches, avec un flux d'information se déplaçant de façon unidirectionnelle entre les couches, également appelé "feed-forward". Ces réseaux comportent trois types de couches différentes[14] :

- ✓ Dans la première couche (couche d'entrée), les neurones acceptent les données d'entrée et les relaient aux neurones situés dans les couches intermédiaires (couche cachée). Chacun de ces neurones traite les valeurs reçues indépendamment, sans les additionner.
- ✓ Les neurones des couches intermédiaires collectent les données de plusieurs couches antérieures, réalisent une somme pondérée à l'aide de coefficients spécifiques, puis utilisent une fonction d'activation, souvent une fonction sigmoïde. Ils transmettent ensuite le résultat aux neurones de la couche suivante.
- ✓ La couche de sortie opère de manière similaire aux couches intermédiaires, mais la distinction réside dans le fait que les sorties de ses neurones ne sont pas reliées à d'autres neurones.

II.2.5 Architecture des réseaux de neurones

Parmi les divers types de réseaux de neurones, on peut les classer en deux grandes catégories en fonction de la structure de leurs connexions, représentée par un graphe où les nœuds sont les neurones et les arêtes symbolisent les liaisons entre eux [14].

- Les réseaux de neurones statiques, également appelés acycliques ou non bouclés.
- Les réseaux de neurones dynamiques, également connus sous le nom de récurrents ou bouclés.

II.2.5.1 Réseaux de neurones non bouclés [14].

Un réseau de neurones non bouclé opère une ou plusieurs fonctions algébriques sur ses entrées en combinant les fonctions exécutées par chacun de ses neurones. Dans un tel réseau (**figure II.3**), les informations circulent des entrées vers les sorties sans rétroaction. Si l'on représente le réseau sous forme d'un graphe, où les neurones sont les nœuds et les connexions entre eux sont les arêtes, le graphe d'un réseau non bouclé est acyclique. Les neurones dont la sortie contribue à la sortie globale du réseau sont appelés "neurones de sortie", tandis que ceux qui effectuent des calculs intermédiaires sont appelés "neurones cachés". On distingue deux types de réseaux de neurones : les réseaux complètement connectés et les réseaux à couches. Un exemple de ce dernier type est le réseau de neurones avec une couche cachée et une sortie linéaire.

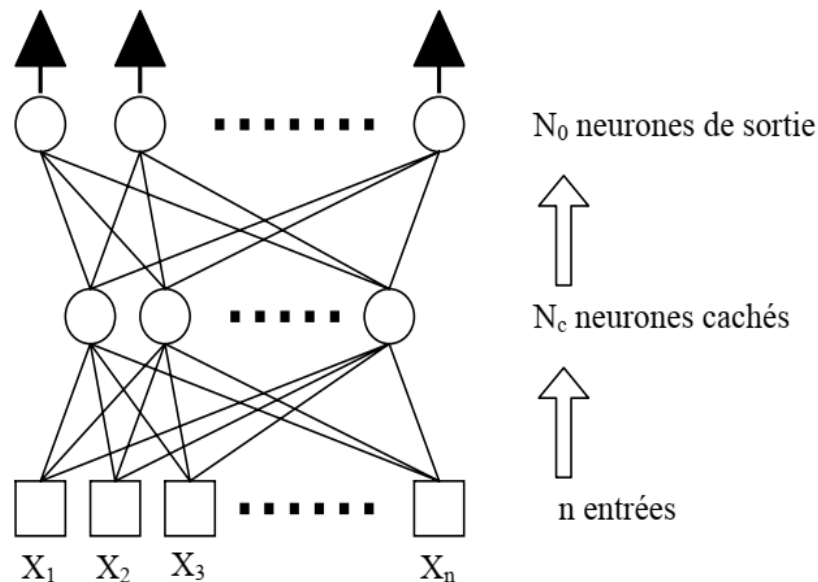


Figure II.3: Réseau de neurones à n entrées, de N_c neurones cachés et N_0 neurones de sortie [14].

a. Réseaux de neurones complètement connectés

Dans un réseau où chaque neurone est entièrement lié aux autres, chaque neurone (caché ou de sortie) possède une identification numérique spécifique, et ses entrées incluent toutes les entrées du réseau ainsi que les sorties des neurones numérotés avant lui. En outre, la sortie de chaque neurone est connectée aux entrées de tous les neurones numérotés après lui.

b. Réseaux de neurones à couches

Dans un modèle de réseau à couches, les neurones intermédiaires sont disposés en groupes distincts, et les neurones d'un même groupe ne sont pas interconnectés. En outre, les liens entre les couches de neurones non adjacentes sont supprimés, facilitant ainsi une organisation ordonnée du réseau. Cette architecture a été fréquemment utilisée dans l'apprentissage automatique, car elle s'est révélée pertinente et efficace pour les tâches de classification.

Remarque :

Dans un réseau de neurones non bouclé, le facteur temps n'influence pas les opérations : tant que les entrées sont inchangées, les sorties restent stables. Le traitement par chaque neurone se déroule de manière quasi immédiate, avec un délai insignifiant. C'est pourquoi on qualifie souvent ces réseaux de "statiques", par contraste avec les réseaux bouclés ou "dynamiques". Ces réseaux statiques sont fréquemment utilisés dans des domaines tels que la classification, la reconnaissance de formes (caractères, parole, etc.) et la prédiction.

II.2.5.2 Réseaux de neurones bouclés [14].

Le type de réseau de neurones le plus répandu est le "réseau bouclé", où les connexions créent un graphe cyclique. Cela signifie qu'il existe au moins un chemin dans le réseau qui boucle vers son point de départ, formant ainsi un "cycle". Dans ce type de réseau, la sortie d'un neurone peut être affectée par sa propre sortie antérieure, nécessitant une attention particulière à la dimension temporelle et à la rétroaction.

Dans un réseau de neurones récurrent, chaque liaison est assortie d'un poids ainsi que d'un délai quantifié en intervalles discrets de la période temporelle spécifiée. Cela garantit que, à un moment donné, aucune grandeur ne puisse dépendre de sa propre valeur à ce même moment, imposant ainsi un retard non nul à tout cycle dans le graphe du réseau (**figure II.4**).

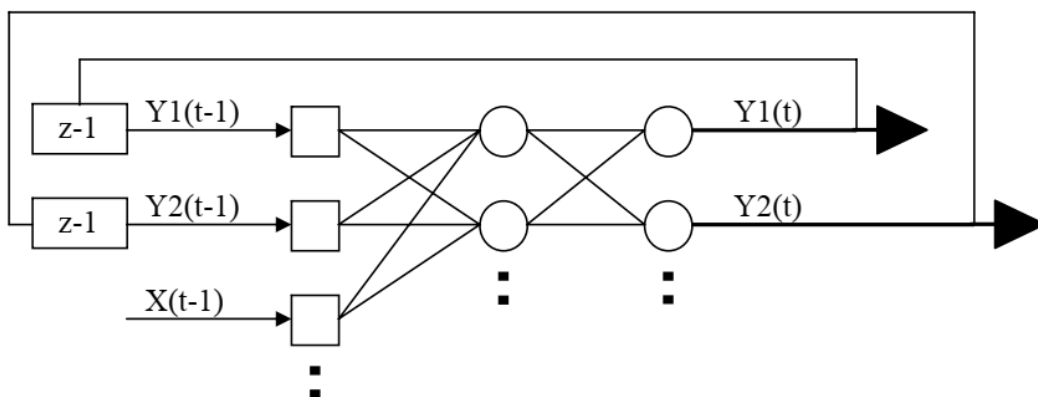


Figure II.4: Réseau de neurones bouclé [14].

Les connexions récurrentes renvoient l'information en arrière par rapport à la direction de propagation établie dans un réseau multicouche, souvent de manière locale. Pour prévenir les complications liées

à la détermination de l'état dans un réseau cyclique, un délai est intégré à chaque connexion de rétroaction. Cela garantit le maintien d'un fonctionnement séquentiel du réseau, évitant ainsi les rétroactions indésirables.

Les réseaux récurrents ont des connexions qui forment un graphe cyclique. Ils peuvent être modélisés à l'aide d'un système d'équations différentielles discrètes.

II.2.6 Perceptrons multicouches

Il existe une variété de réseaux de neurones, chacun avec ses propres caractéristiques et applications. Parmi les types les plus courants, on trouve le perceptron multicouche (PMC) ou (multilayer perceptron) (MLP), le réseau de neurones probabiliste, le réseau de neurones à régression généralisée et le réseau de Kohonen [15,16].

Le perceptron multicouche, développé initialement par Mc Culloch et Pitts en 1940 [16], demeure l'un des modèles les plus populaires et les plus utilisés. Sa structure se compose généralement d'une couche d'entrée, qui reçoit les données initiales, d'une ou plusieurs couches cachées où s'effectuent les calculs complexes, et d'une couche de sortie qui fournit les résultats finaux. La topologie du réseau, c'est-à-dire le nombre de nœuds dans chaque couche, dépend du nombre de variables d'entrée et de sortie [17].

Le PMC est largement employé dans des domaines tels que l'identification des modèles et le contrôle de processus. Il est réputé pour être un approximateur universel, ce qui signifie qu'il peut être formé pour modéliser et prédire une grande variété de fonctions d'entrée-sortie. Des études récentes ont montré que pour obtenir des résultats optimaux, il est souvent nécessaire d'incorporer un nombre suffisant de neurones dans la couche cachée et d'utiliser des fonctions d'activation comme les sigmoïdes [18].

II.2.7 Traitement des données

Pour que les réseaux de neurones artificiels puissent exécuter efficacement une tâche spécifique, un prétraitement rigoureux des variables d'entrée est essentiel. Ce processus vise à normaliser les données en ajustant leurs échelles pour garantir des ordres de grandeur similaires entre les différentes variables. L'objectif principal est d'assurer que les variables ayant des valeurs faibles contribuent de manière significative au même titre que celles ayant des valeurs élevées, évitant ainsi les distorsions dans l'apprentissage du modèle [13].

Le prétraitement des données revêt une importance particulière lorsqu'il s'agit de fonctions d'activation telles que la sigmoïde, qui ont des plages de sensibilité limitées. Sans une normalisation adéquate, les valeurs extrêmes des variables pourraient entraîner une saturation prématurée de la fonction d'activation, compromettant ainsi les performances du réseau neuronal. Par conséquent, la

normalisation des données est nécessaire pour garantir que les valeurs ne dépassent pas les limites opérationnelles des fonctions d'activation utilisées, évitant ainsi toute perte d'information ou tout biais dans le processus d'apprentissage [13].

II.2.8 Apprentissage des réseaux de neurones

L'apprentissage dans le cadre des réseaux de neurones implique une adaptation des poids de connexion afin que les sorties du réseau correspondent autant que possible aux sorties désirées, comme illustré dans la **figure II.5**. Ce processus vise à ajuster le comportement du réseau neuronal pour qu'il puisse accomplir une tâche spécifique de manière efficace. En somme, l'apprentissage consiste à améliorer la capacité du réseau à produire des résultats cohérents et précis en réponse à des entrées données [19].

Trois familles d'apprentissage sont généralement distinguées dans la littérature spécialisée. Ces familles comprennent différentes approches et algorithmes qui régissent la manière dont les poids de connexion sont ajustés pendant le processus d'apprentissage. Chaque famille d'apprentissage a ses propres caractéristiques et méthodes, adaptées à des contextes spécifiques et à des types de problèmes particuliers rencontrés dans le domaine des réseaux de neurones [20].

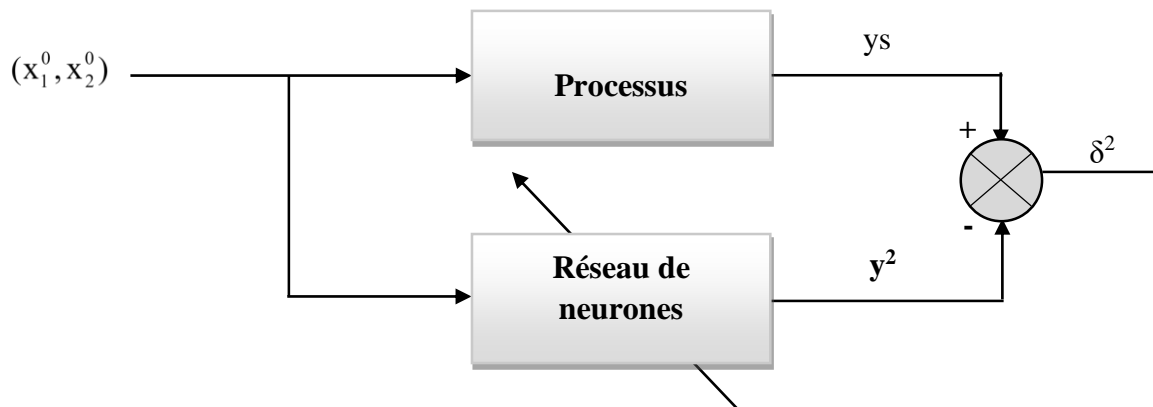


Figure II.5: Schéma synoptique du procédé d'apprentissage du réseau de neurone [19].

II.2.8.1 Apprentissage supervisé

Dans ce type d'apprentissage, un spécialiste humain fournit une cible ou un vecteur de sortie désiré au réseau neuronal, en réaction à un vecteur d'entrée spécifié. L'objectif est d'adapter les paramètres du réseau afin de réduire au minimum la disparité entre la sortie désirée et la sortie réellement produite par le réseau. Ce processus permet au réseau de neurones de s'adapter progressivement aux données d'entraînement en réduisant les écarts entre les prédictions du réseau et les sorties souhaitées, sous la supervision de l'expert humain. Ce mode d'apprentissage est largement utilisé dans divers domaines où des données supervisées sont disponibles pour entraîner les réseaux de neurones [3].

II.2.8.2 Apprentissage non supervisé

Dans l'apprentissage non supervisé, les données ne fournissent pas d'informations sur les sorties désirées, et il n'y a pas de superviseur pour guider le processus. Le réseau de neurones doit identifier des structures ou des schémas sous-jacents dans les données sans connaître à l'avance les étiquettes de classe ou les catégories auxquelles elles appartiennent. Par exemple, le réseau peut être chargé de regrouper les données en clusters ou en classes basées sur des similitudes ou des propriétés communes, ce qui est souvent utilisé dans des tâches de classification automatique ou de segmentation de données. Ce mode d'apprentissage est essentiel pour découvrir des structures cachées et des relations intrinsèques dans les données non étiquetées, offrant ainsi des insights précieux pour l'analyse exploratoire des données et la découverte de motifs [3].

II.2.8.3 Apprentissage hybride

L'apprentissage hybride est une approche moins courante et encore peu explorée dans le domaine de l'apprentissage automatique. Cette méthode implique la combinaison de deux ou plusieurs techniques d'optimisation pour résoudre des problèmes complexes. Un exemple d'hybridation pourrait être la fusion de l'algorithme génétique avec un réseau de neurones, où le réseau de neurones agit comme une fonction d'évaluation pour l'algorithme génétique. Cette approche cherche à tirer parti des avantages de chaque méthode utilisée tout en atténuant leurs limitations respectives. Bien que moins répandu que les autres modes d'apprentissage, l'apprentissage hybride présente un potentiel prometteur pour la résolution de problèmes multidimensionnels et la découverte de solutions optimales dans des domaines divers, de la classification à l'optimisation de fonctions complexes [3].

II.2.9 Domaines d'application de réseaux de neurones

Les réseaux de neurones sont utilisés dans de nombreux domaines scientifiques pour résoudre des problèmes complexes et pour effectuer des tâches spécifiques. Voici quelques domaines d'application où les réseaux de neurones sont largement utilisés :

- 1) Reconnaissance d'images et vision par ordinateur : Les réseaux de neurones convolutifs (CNN) sont couramment utilisés pour la reconnaissance d'images, la classification d'objets, la détection d'objets et la segmentation d'images [7,21].
- 2) Traitement du langage naturel : Les réseaux de neurones récurrents (RNN) et les réseaux de neurones transformés sont utilisés pour la traduction automatique, la génération de texte, l'analyse de sentiment et la compréhension du langage naturel [22,23].
- 3) Prévision et modélisation : Les réseaux de neurones sont utilisés pour la prévision de séries temporelles, la modélisation financière, la prédiction de ventes, la prédiction de trafic et d'autres domaines où la prédiction de données est nécessaire [24,25].

- 4) Médecine et diagnostic : Les réseaux de neurones sont utilisés dans l'analyse d'images médicales, la détection de maladies, le diagnostic médical et la prédiction de résultats cliniques [26,27].
- 5) Jeux et robotique : Les réseaux de neurones sont utilisés dans les jeux pour l'apprentissage automatique des agents intelligents, ainsi que dans la robotique pour le contrôle et la planification de mouvement [28,29].

Ces domaines ne sont qu'une petite partie des applications des réseaux de neurones, et leur utilisation continue de croître dans de nombreux autres domaines tels que l'industrie, la sécurité, l'énergie, l'agriculture, etc. Les réseaux de neurones offrent une puissante capacité d'apprentissage et d'analyse de données, ce qui les rend polyvalents et adaptés à de nombreuses applications.

II.2.10 Application du RNA dans le stockage d'hydrogène

Les réseaux de neurones ont également été utilisés dans le domaine du stockage d'hydrogène à l'état solide dans les hydrures métalliques. Voici quelques applications spécifiques :

- 1) Prédiction des propriétés des hydrures métalliques : Les réseaux de neurones sont utilisés pour prédire les propriétés des hydrures métalliques, telles que la capacité de stockage d'hydrogène, la cinétique de sorption et la stabilité thermique. Les réseaux de neurones peuvent apprendre à partir de données expérimentales ou de simulations pour fournir des prédictions précises [30,31].
- 2) Optimisation des compositions et des structures des hydrures : Les réseaux de neurones peuvent être utilisés pour optimiser les compositions et les structures des hydrures métalliques afin d'améliorer leurs performances de stockage d'hydrogène. Ils peuvent explorer un espace de recherche complexe et identifier les compositions et les structures les plus prometteuses [32,33].
- 3) Modélisation du comportement des hydrures métalliques : Les réseaux de neurones peuvent être utilisés pour modéliser et prédire le comportement des hydrures métalliques en réponse à différents paramètres, tels que la température, la pression et la composition de l'atmosphère. Ces modèles peuvent aider à optimiser les conditions de stockage d'hydrogène [34,35].
- 4) Contrôle et régulation des systèmes de stockage d'hydrogène : Les réseaux de neurones peuvent être utilisés pour développer des algorithmes de contrôle et de régulation pour les systèmes de stockage d'hydrogène basés sur les hydrures métalliques. Ces algorithmes peuvent ajuster les conditions de stockage en fonction des besoins et des contraintes du système [36,37].

Ces applications des réseaux de neurones dans le stockage d'hydrogène à l'état solide dans les hydrures métalliques démontrent leur capacité à contribuer à la compréhension, à l'optimisation et au contrôle de ces systèmes de stockage.

II.3 Algorithmes génétiques

II.3.1 Historique

L'algorithme génétique (AG) est une méthode d'optimisation inspirée par les processus biologiques de l'évolution. Voici un bref historique de son développement :

- ✚ **1950s-1960s** : Les bases conceptuelles de l'algorithme génétique sont posées par des chercheurs tels que John Holland, qui introduit le concept de schéma génétique [38].
- ✚ **1975** : John Holland publie son livre "Adaptation in Natural and Artificial Systems", où il présente en détail l'algorithme génétique et ses applications [39].
- ✚ **1975-1980** : Des chercheurs tels que David Goldberg et Kenneth De Jong apportent des contributions significatives à l'algorithme génétique en introduisant des opérateurs génétiques plus sophistiqués et en explorant différentes stratégies de sélection [40,41].
- ✚ **1990s** : L'algorithme génétique connaît une popularité croissante, avec des applications dans divers domaines tels que l'optimisation de problèmes complexes, la conception de systèmes, l'apprentissage automatique et bien d'autres.
- ✚ **2000s à ce jour** : L'algorithme génétique continue d'évoluer et de s'adapter aux besoins spécifiques des différents domaines d'application. Des variantes de l'algorithme génétique sont développées, telles que les algorithmes génétiques parallèles, les algorithmes génétiques multi-objectifs, et les algorithmes génétiques basés sur l'estimation de distribution.

II.3.2 Définitions

- Les algorithmes génétiques (AG), (Genetic Algorithms GA en anglais) sont des méthodes utilisées dans les problèmes d'optimisation [42].
- Les AG tirent leur nom de l'évolution biologique des êtres vivants dans le monde réel [42].
- Les algorithmes génétiques sont des techniques d'optimisation qui s'inspirent des processus évolutifs observés dans la nature, tels que les croisements, les mutations et la sélection. Ces méthodes reposent sur des principes dérivés de la génétique et de l'évolution biologique. Les premières recherches sur les systèmes adaptatifs menées par John Holland remontent à 1962, marquant ainsi les débuts de l'histoire des algorithmes génétiques. Depuis lors, ces techniques ont été largement étudiées et appliquées dans divers domaines, offrant des solutions efficaces pour résoudre des problèmes d'optimisation complexes [43].
- Les algorithmes génétiques représentent des techniques d'amélioration aléatoires qui sont maintenant largement reconnues. Leur particularité réside dans leur exploration d'un ensemble de solutions plutôt que de se concentrer sur une seule solution, se distinguant ainsi des autres méthodes d'optimisation. [44].

- De nombreux algorithmes de calcul numérique, visant principalement à la modélisation et à l'optimisation, ont puisé leur inspiration dans les phénomènes physiques ou biologiques. Parmi eux, les algorithmes génétiques (AG) se démarquent, s'inspirant du processus évolutif et génétique de la nature [20]. Ils cherchent à reproduire le modèle darwinien d'évolution dans un cadre informatique donné, utilisant un langage semblable à celui de la génétique naturelle [45].

Les algorithmes génétiques, inspirés de l'évolution naturelle, manipulent un ensemble de solutions possibles, appelé "population d'individus". Chaque "individu" représente une solution potentielle au problème à résoudre. Chacun de ces individus est évalué par une fonction d'adaptation, également appelée "fitness", qui mesure sa qualité ou son aptitude à résoudre le problème. Cette fonction d'adaptation peut refléter l'objectif à optimiser.

Les individus les plus performants de la population sont choisis pour se reproduire, subissant des croisements et des mutations afin de générer une nouvelle série de solutions. Ce cycle se répète sur plusieurs générations jusqu'à ce qu'un critère d'arrêt soit satisfait, comme l'atteinte du nombre maximum de générations. [3].

II.3.3 Principe d'un algorithme génétique

Les principes de base de l'algorithme génétique ont été proposés par John Holland dans les années 1970 [38]. Depuis lors, de nombreuses variantes et extensions de l'algorithme génétique ont été développées, et elles ont été largement utilisées dans divers domaines de recherche et d'application.

Le principe d'un algorithme génétique peut être résumé comme suit [38] :

- ✓ **Initialisation** : Une population initiale d'individus est générée de manière aléatoire ou à l'aide d'une heuristique spécifique.
- ✓ **Évaluation** : Chaque individu est évalué en fonction d'une fonction d'adaptation qui mesure sa qualité ou sa performance par rapport à l'objectif du problème.
- ✓ **Sélection** : Les individus les mieux adaptés sont sélectionnés pour la reproduction, tandis que les moins adaptés ont moins de chances d'être sélectionnés. Différentes méthodes de sélection, telles que la sélection par tournoi ou la sélection proportionnelle à l'adaptation, peuvent être utilisées.
- ✓ **Reproduction** : Les individus sélectionnés sont utilisés pour créer une nouvelle génération d'individus par le biais d'opérations de croisement et de mutation. Le croisement implique la combinaison de traits des parents pour produire une progéniture, tandis que la mutation introduit des changements aléatoires dans les individus.
- ✓ **Remplacement** : La nouvelle génération remplace l'ancienne génération, ce qui permet aux individus les plus performants de survivre et de transmettre leurs caractéristiques aux générations suivantes.

✓ **Convergence** : Les étapes de sélection, de reproduction et de remplacement sont répétées sur plusieurs générations jusqu'à ce qu'une condition de convergence soit atteinte. Cela peut être déterminé par le nombre d'itérations, l'amélioration de la performance ou d'autres critères spécifiques.

La force des individus de la population croît d'une génération à l'autre, et après un certain nombre d'itérations, la population se compose entièrement d'individus robustes, représentant ainsi des solutions presque optimales au problème donné [3]. La **figure II.6** illustre le fonctionnement d'un algorithme génétique standard.

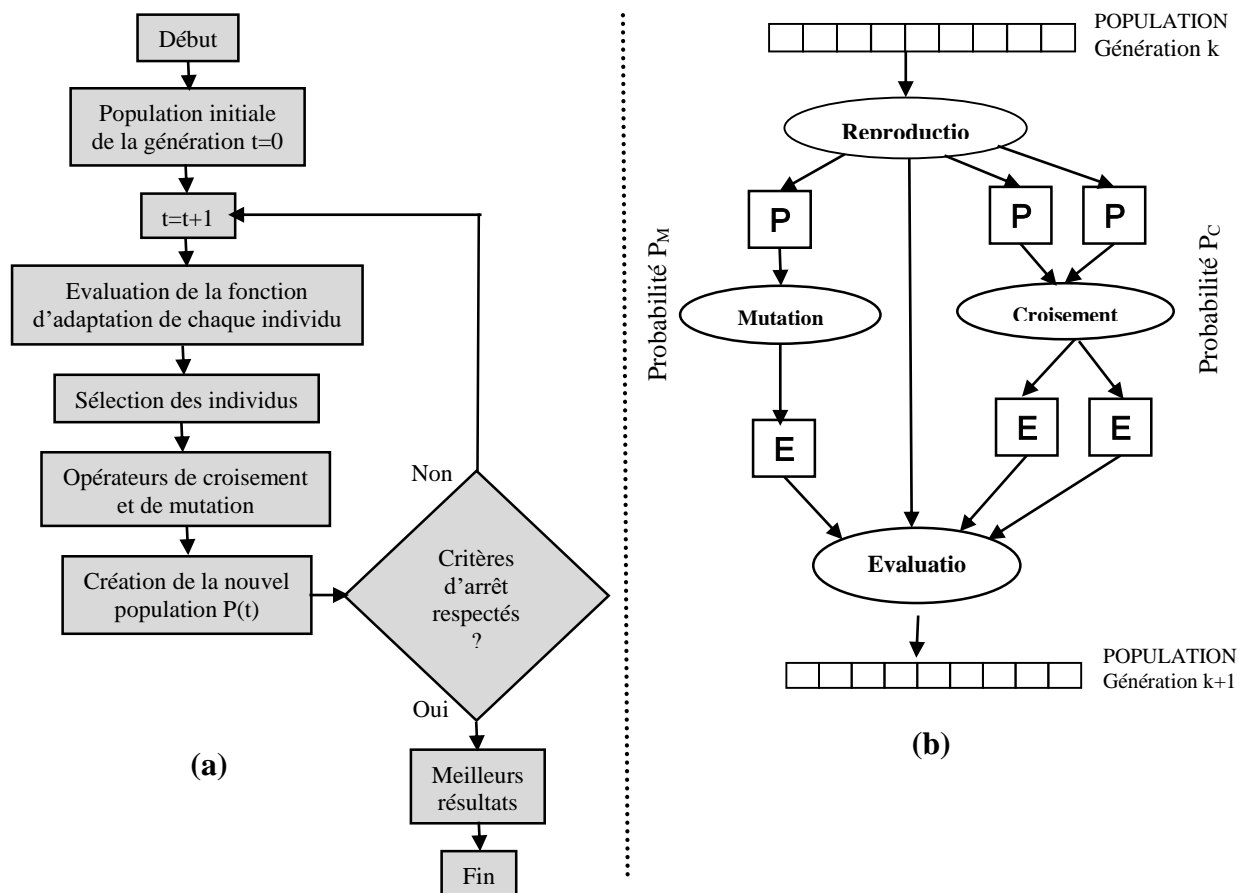


Figure II.6: Principe général des algorithmes génétiques standards (a) [3], (b) [46].

Un algorithme génétique explore un espace de données pour identifier les points extrêmes d'une fonction donnée [46].

Pour les utiliser, il est nécessaire de disposer des cinq éléments suivants [47] :

1. La mise en œuvre d'un système de codage pour les éléments de population représente une étape clé qui attribue une structure de données spécifique à chaque point dans l'espace d'état. Cette phase suit habituellement la modélisation mathématique du problème en question. Le type de codage choisi est déterminant pour l'efficacité des algorithmes génétiques. Initialement, les codages binaires étaient

prédominants, mais les codages réels sont à présent préférés pour leur efficacité, surtout dans les applications nécessitant l'optimisation de problèmes avec des variables continues.

2. La création de la population de départ est essentielle et nécessite un mécanisme capable de générer un ensemble d'individus variés, qui constitueront le fondement pour les générations suivantes. La sélection initiale des individus joue un rôle crucial dans la vitesse à laquelle la solution optimale globale est atteinte. Lorsque les détails du problème à résoudre sont inconnus, il est vital d'assurer que la population initiale couvre l'ensemble de l'espace de recherche.

3. Une fonction essentielle à optimiser, connue sous le nom de "fitness" ou fonction d'évaluation, est au cœur du processus. Cette fonction, qui opère dans l'ensemble des nombres réels positifs (\mathbb{R}^+), sert à évaluer la performance ou l'aptitude de chaque individu au sein de la population. Elle est cruciale pour identifier et sélectionner les individus les plus performants, facilitant ainsi leur reproduction et la perpétuation de leurs caractéristiques avantageuses dans les générations futures. En mesurant l'efficacité avec laquelle chaque individu répond aux critères du problème posé, cette fonction d'évaluation permet de guider l'évolution de la population vers des solutions de plus en plus optimales.

4. Les opérateurs de croisement et de mutation jouent un rôle crucial dans l'évolution génétique d'une population, en introduisant de la diversité et en explorant l'espace d'état. Le croisement mélange les gènes de deux individus pour créer des descendants avec de nouvelles caractéristiques génétiques, tandis que la mutation modifie aléatoirement les gènes pour prévenir l'homogénéité et assurer une exploration complète de l'espace d'état. Ces mécanismes favorisent la découverte de solutions optimales en permettant une adaptation et une évolution continue de la population.

5. Les paramètres clés tels que la taille de la population, le nombre total de générations, ou les critères d'arrêt, ainsi que les probabilités d'utilisation des opérateurs de croisement et de mutation, sont essentiels dans la configuration du processus. Initialement, on crée de manière aléatoire une population initiale. Pour progresser de la génération actuelle (k) à la suivante ($k+1$), on exécute systématiquement trois étapes pour chaque membre de la génération k . D'abord, on choisit des paires de parents (P_1 et P_2) basées sur leur adaptabilité. Ensuite, un opérateur de croisement est appliqué à ces parents avec une certaine probabilité (P_c , souvent fixée aux alentours de 0.6), résultant en la création de deux descendants (C_1 et C_2).

D'autres éléments, représentés par P , sont choisis en fonction de leur niveau d'adaptation.

Ensuite, l'opérateur de mutation est appliqué avec une probabilité P_m , habituellement bien plus faible que P_c , générant ainsi des individus mutés désignés P_0 .

Par la suite, on évalue l'aptitude des enfants (C_1, C_2) ainsi que des individus mutés P_0 avant de les intégrer à la nouvelle population. Dans la situation illustrée par la **figure II.7**, les parents sont remplacés par les enfants et les individus mutés.

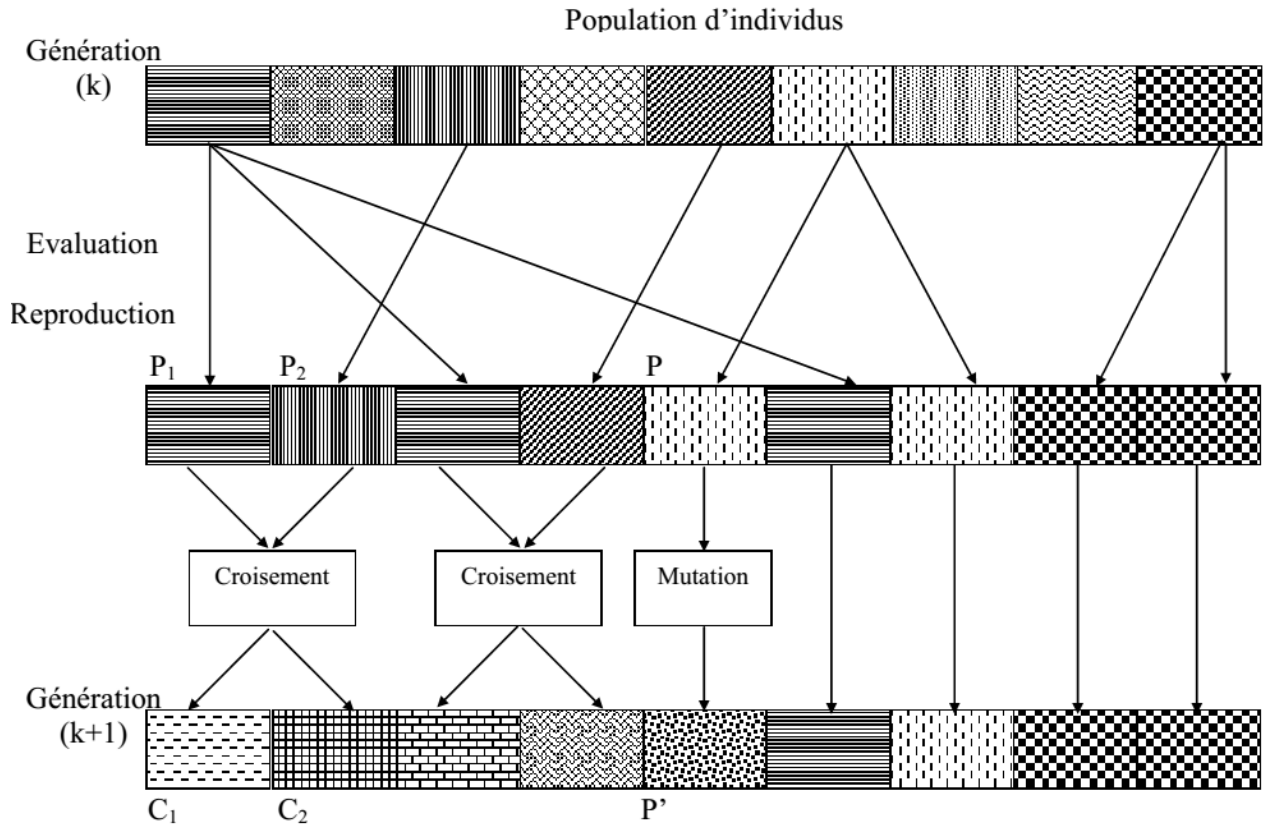


Figure II.7: Principe général des algorithmes génétiques [47].

Plusieurs critères d'arrêt peuvent être définis pour l'algorithme [47]:

- Le nombre de cycles d'exécution peut être fixé à l'avance, ce qui est utile lorsque le temps disponible pour trouver une solution est limité.
- L'algorithme peut être interrompu lorsque les améliorations de la population cessent ou deviennent trop lentes.

Il est possible de choisir parmi différents critères d'arrêt pour l'algorithme [47]:

- Le nombre de générations à exécuter peut-être préalablement déterminé. Cette approche est souvent privilégiée lorsque la recherche d'une solution doit s'effectuer dans un laps de temps limité.
- L'algorithme peut être interrompu lorsque la population cesse d'évoluer ou ne le fait plus suffisamment rapidement.

Les algorithmes génétiques (AG) se distinguent de manière fondamentale des autres méthodes d'optimisation [47]:

1. Les algorithmes génétiques utilisent un encodage spécifique pour explorer l'espace des solutions possibles, évitant de travailler directement dans l'espace des variables d'origine.
2. Les algorithmes génétiques opèrent avec un ensemble de candidats plutôt qu'avec un seul.
3. Les algorithmes génétiques appliquent des règles de transition aléatoires et non prédéterminées.

4. Les algorithmes génétiques reposent uniquement sur les valeurs de la fonction cible pour guider la recherche, sans utiliser de dérivées ou d'autres données supplémentaires.

II.3.4 Description détaillée

II.3.4.1 Codage des données

Le codage des données dans les algorithmes génétiques est une étape essentielle qui consiste à représenter les solutions potentielles du problème sous forme de structures génétiques. Différentes méthodes de codage peuvent être utilisées en fonction de la nature du problème et des caractéristiques des individus [39,47].

- a) **Codage binaire** : Dans le codage binaire, chaque gène est représenté par un bit (0 ou 1). Cela convient aux problèmes où les solutions peuvent être représentées sous forme de séquences binaires.
- b) **Codage entier** : Dans le codage entier, les gènes sont représentés par des nombres entiers. Cela est approprié pour les problèmes où les solutions peuvent être exprimées comme des valeurs discrètes.
- c) **Codage réel** : Dans le codage réel, les gènes sont représentés par des nombres réels. Cela est utilisé lorsque les solutions sont des valeurs continues et nécessitent une précision décimale.
- d) **Codage basé sur des chaînes** : Dans le codage basé sur des chaînes, les gènes sont représentés par des séquences de caractères ou de symboles. Cela peut être utilisé pour des problèmes où les solutions sont mieux représentées sous forme de chaînes de caractères.

Le choix du codage approprié dépend du problème spécifique et de la représentation la plus adaptée aux solutions recherchées. Il peut également influencer les opérateurs génétiques tels que le croisement et la mutation qui sont appliqués aux individus codés [48,49].

II.3.4.2 Génération aléatoire de la population initiale

La génération aléatoire de la population initiale est une étape cruciale dans les algorithmes génétiques. Elle consiste à créer une population de solutions potentielles au problème de manière aléatoire. Différentes approches peuvent être utilisées pour générer cette population initiale [39].

- a) **Génération aléatoire uniforme** : Dans cette approche, les individus de la population sont générés en choisissant aléatoirement les valeurs des gènes dans un intervalle spécifié. Chaque gène est généralement initialisé de manière indépendante et uniforme [48].
- b) **Génération aléatoire contrôlée** : Dans cette approche, les individus sont générés en utilisant des connaissances spécifiques sur le problème. Par exemple, des heuristiques peuvent être utilisées pour guider la génération initiale en tenant compte des contraintes du problème ou des connaissances préalables sur les bonnes solutions.

c) **Génération aléatoire basée sur des distributions** : Cette approche utilise des distributions statistiques pour générer les valeurs des gènes. Par exemple, une distribution normale peut être utilisée pour générer des valeurs aléatoires autour d'une moyenne spécifiée [49].

Le choix de la méthode de génération aléatoire dépend du problème spécifique et des contraintes associées. Une population initiale bien diversifiée et représentative de l'espace de recherche permet souvent d'obtenir de meilleurs résultats.

II.3.4.3 Gestion des contraintes

La gestion des contraintes est un aspect important dans les algorithmes génétiques, car elle permet de s'assurer que les solutions générées respectent les contraintes du problème. Différentes techniques peuvent être utilisées pour gérer les contraintes dans le processus d'optimisation [39].

a) **Méthode de pénalisation** : Cette approche consiste à attribuer une pénalité aux solutions qui ne respectent pas les contraintes. La fonction objective est modifiée en ajoutant un terme de pénalisation qui augmente lorsque les contraintes sont violées. Ainsi, les solutions qui respectent les contraintes ont une meilleure valeur de fitness [50].

b) **Méthode de réparation** : Dans cette approche, les solutions qui violent les contraintes sont réparées en ajustant les valeurs des gènes. Par exemple, si une valeur de gène dépasse une limite supérieure, elle peut être réduite à cette limite. Cette méthode permet de générer des solutions valides, mais peut conduire à une exploration moins efficace de l'espace de recherche.

c) **Méthode de dominance** : Dans le cas des problèmes multi-objectifs, la gestion des contraintes peut être réalisée en utilisant des notions de dominance. Les solutions qui ne respectent pas les contraintes sont éliminées de la population en appliquant des opérations de dominance entre les solutions [51].

d) **Méthode de sélection élitiste** : Cette approche consiste à favoriser la sélection des solutions qui respectent les contraintes. Les solutions qui ne respectent pas les contraintes sont éliminées lors de la sélection parentale, ce qui permet de maintenir une population de solutions valides.

Le choix de la méthode de gestion des contraintes dépend du problème spécifique et des contraintes qui lui sont associées. Il est important de trouver un équilibre entre l'exploration de l'espace de recherche et le respect des contraintes pour obtenir des solutions de haute qualité.

II.3.4.4 Fonction d'évaluation ou fonction de fitness

La fonction d'évaluation, également appelée fonction de fitness, est un élément clé dans les algorithmes génétiques. Elle permet d'évaluer la qualité des solutions candidates générées par l'algorithme. La fonction d'évaluation attribue un score à chaque solution en fonction de son aptitude à résoudre le problème spécifique [39].

La fonction d'évaluation est spécifique au problème et peut être définie de différentes manières en fonction des objectifs et des contraintes du problème. Elle peut être formulée sous forme d'une fonction mathématique, d'une formule complexe ou d'un ensemble de règles [50].

L'objectif principal de la fonction d'évaluation est de quantifier la qualité des solutions candidates afin de guider le processus d'optimisation. Les solutions qui obtiennent un meilleur score de fitness ont plus de chances d'être sélectionnées et de participer aux opérations de reproduction et de mutation pour générer la prochaine génération de solutions [48].

Il est important de concevoir une fonction d'évaluation appropriée qui capture les objectifs et les contraintes du problème de manière efficace. Une bonne fonction d'évaluation permet d'explorer l'espace de recherche de manière efficace et de trouver des solutions de haute qualité [48].

Les algorithmes génétiques sont naturellement des maximiseurs. Ils recherchent l'individu qui présente la valeur la plus élevée de la fonction d'évaluation.

Pour trouver un minimum, une légère modification est nécessaire. Il suffit d'appliquer l'équation suivante [47]:

$$\text{Fitness} = \text{Max} - f(x) \quad (\text{II.2})$$

Où «Max» est un nombre positif plus grand que la plus grande valeur espérée par «f(x)».

II.3.4.5 Opérateur de croisement

Dans les algorithmes génétiques, l'opérateur de croisement, également appelé crossover, est une étape clé qui permet de combiner les informations génétiques de deux parents sélectionnés afin de créer de nouvelles solutions potentielles. Cet opérateur simule le processus de reproduction biologique, où les caractéristiques des parents sont mélangées pour donner naissance à une descendance [50].

L'opérateur de croisement est appliqué sur les chromosomes des parents sélectionnés et génère une ou plusieurs solutions descendantes, appelées enfants ou descendants. Le processus de croisement peut être guidé par des paramètres tels que la probabilité de croisement, qui détermine la fréquence à laquelle l'opérateur de croisement est appliqué [48].

Le choix de l'opérateur de croisement dépend du problème spécifique et de la structure des chromosomes utilisés pour représenter les solutions. Certains opérateurs de croisement sont plus adaptés à des types de problèmes spécifiques, tels que des problèmes de codage binaire ou des problèmes avec des représentations réelles [48].

L'opérateur de croisement joue un rôle crucial dans la recherche de solutions de haute qualité en favorisant l'exploration de l'espace de recherche et en évitant la convergence prématurée vers des solutions sous-optimales [48].

Il existe différents types d'opérateurs de croisement, tels que le croisement à un point, le croisement à deux points, le croisement uniforme, le croisement arithmétique, etc. Chaque type d'opérateur de

croisement a ses propres règles de combinaison des gènes et influence la diversité génétique de la population[39].

1. Croisement en un point : est l'un des types les plus couramment utilisés d'opérateurs de croisement. Il implique la sélection d'un point de coupure sur les chromosomes parents, puis l'échange des parties correspondantes entre les deux parents pour créer les descendants.

Le processus de croisement à un point peut être décrit comme suit [39] :

- Deux parents sont sélectionnés dans la population.
- Un point de coupure est choisi aléatoirement le long des chromosomes parents.
- Les parties de chromosome après le point de coupure sont échangées entre les deux parents pour créer les descendants [48].
- Les descendants sont ajoutés à la population pour la génération suivante.

Le croisement à un point permet de mélanger les caractéristiques des parents et d'introduire de nouvelles combinaisons génétiques dans la population. Cela peut aider à explorer de nouvelles régions de l'espace de recherche et à éviter la stagnation vers des solutions sous-optimales.

Ce type de croisement est exécuté avec une certaine probabilité p_{cross} (où p_{cross} est généralement fixée entre 0.6 et 0.8) [50].

En pratique :

- Lorsque $p > p_{cross}$, une région est choisie aléatoirement et la partie du chromosome précédant le point de croisement est copiée des parents aux enfants. La partie du chromosome suivant le point de croisement est ensuite placée dans la portion correspondante du chromosome de l'enfant, comme illustré dans la **figure II.8**.

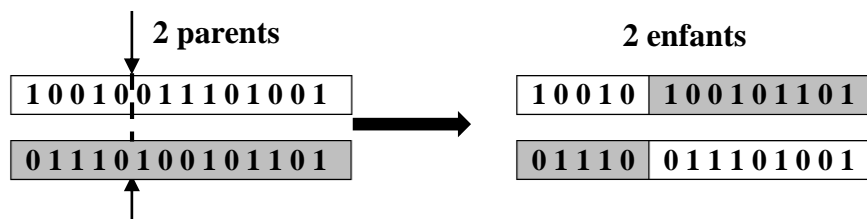


Figure II.8: Croisement en un point [47].

- Si $p < p_{cross}$, alors les deux parents sont copiés vers les enfants sans croisement.

2. Croisement en deux points : c'est une méthode d'opérateur de croisement qui implique la sélection de deux points de coupure sur les chromosomes parents. Les parties situées entre les deux points de coupure sont échangées entre les parents pour créer les descendants [52].

Le processus de croisement en deux points peut être décrit comme suit [39] :

- Deux parents sont sélectionnés dans la population.
- Deux points de coupure sont choisis aléatoirement le long des chromosomes parents.

- Les parties de chromosome situées entre les deux points de coupure sont échangées entre les deux parents pour créer les descendants [48].
- Les descendants sont ajoutés à la population pour la génération suivante.

Le croisement en deux points permet d'introduire une plus grande diversité génétique dans la population par rapport au croisement à un point. Cela peut faciliter l'exploration de différentes combinaisons génétiques et conduire à une recherche plus efficace des solutions optimales [52].

Le principe reste le même, mais le résultat obtenu diffère du fait que les deux extrémités des chromosomes ne changent pas chez l'enfant ; seuls les gènes du milieu seront combinés à nouveau (figure II.9).

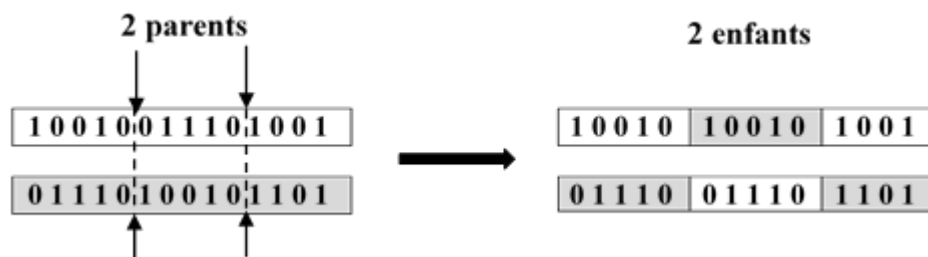


Figure II.9: Croisement en deux points [47].

Les croisements en un point et en deux points sont couramment employés en pratique pour leur simplicité et leur efficacité.

3. Croisement uniforme : c'est une méthode d'opérateur de croisement qui consiste à échanger les gènes entre les parents au hasard. Contrairement aux croisements à un point ou en deux points, le croisement uniforme permet un échange de gènes plus flexible.

Le processus de croisement uniforme peut être décrit comme suit [39]:

- Deux parents sont sélectionnés dans la population.
- Pour chaque position de gène, un tirage aléatoire est effectué.
- Si la valeur tirée est inférieure à une probabilité de croisement donnée, les gènes correspondants des parents sont échangés pour créer les descendants.
- Les descendants sont ajoutés à la population pour la génération suivante [48].

Le croisement uniforme permet de créer une diversité génétique plus élevée, car chaque gène a une chance égale d'être échangé entre les parents. Cela peut être avantageux lorsque les relations entre les gènes sont complexes et nécessitent une exploration plus approfondie de l'espace de recherche [52].

Il peut être considéré comme un croisement multipoints où le nombre de coupures n'est pas déterminé à l'avance. En pratique, on utilise un "masque de croisement", qui est une séquence binaire de même longueur que les chromosomes. Un "0" à une position spécifique du masque conserve les symboles correspondants dans les deux chromosomes, tandis qu'un "1" entraîne un échange des symboles

correspondants (illustré dans la **figure II.10**). Le masque est généré de manière aléatoire pour chaque paire d'individus.

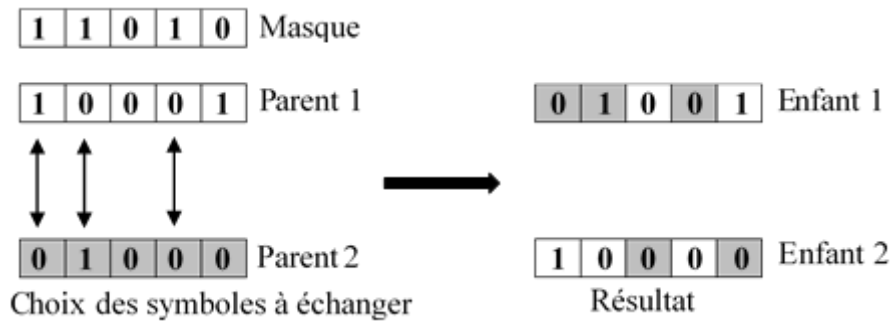


Figure II.10: Croisement uniforme [50].

Ces méthodes de croisement basées sur la division de chromosomes sont hautement performantes pour les problèmes discrets. En revanche, pour les problèmes continus, on opte souvent pour un croisement "barycentrique". À chaque position "i", deux gènes, $P_1(i)$ et $P_2(i)$, sont choisis dans chacun des parents. Ces gènes définissent deux nouveaux gènes, $C_1(i)$ et $C_2(i)$, par une combinaison linéaire:

$$\begin{cases} \alpha P_1(i) + (1 - \alpha) P_2(i) = C_1(i) \\ (1 - \alpha) P_1(i) + \alpha P_2(i) = C_2(i) \end{cases} \quad (\text{II.3})$$

Là où " α " représente un coefficient de pondération aléatoire adaptatif pour la plage de variation des gènes (il n'est pas nécessairement limité à l'intervalle entre 0 et 1, mais peut, par exemple, prendre des valeurs dans l'intervalle [-0.5, 1.5]). Cela permet de générer des points situés entre ou en dehors des deux gènes considérés. Dans le cas particulier d'un chromosome matriciel formé par la fusion de vecteurs, ce principe de croisement peut être étendu aux vecteurs qui composent les gènes (voir **figure II.11**).

$$\begin{cases} \alpha \vec{P}_1(i) + (1 - \alpha) \vec{P}_2(i) = \vec{C}_1(i) \\ (1 - \alpha) \vec{P}_1(i) + \alpha \vec{P}_2(i) = \vec{C}_2(i) \end{cases} \quad (\text{II.4})$$

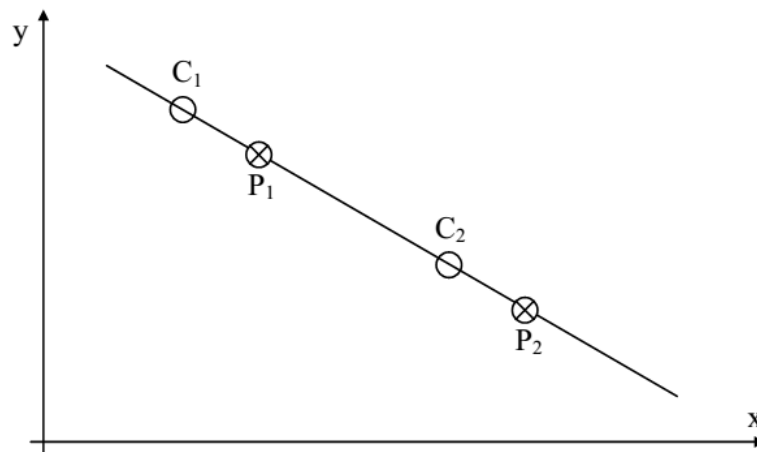


Figure II.11: Croisement barycentrique [50].

Différents mécanismes de recombinaison peuvent être conçus et testés pour traiter un problème particulier, mais leur efficacité est souvent étroitement liée aux propriétés spécifiques de ce problème.

4. Croisement arithmétique : est une méthode d'opérateur de croisement qui permet de combiner les gènes des parents de manière pondérée pour créer des descendants. Contrairement aux autres méthodes de croisement, le croisement arithmétique utilise des coefficients de pondération pour déterminer la contribution de chaque parent dans la génération des descendants [39].

Le processus de croisement arithmétique peut être décrit comme suit [48]:

- Deux parents sont sélectionnés dans la population.
- Pour chaque position de gène, un coefficient de pondération est généré aléatoirement entre 0 et 1.
- Les gènes des parents sont combinés en utilisant les coefficients de pondération pour créer les descendants.
- Les descendants sont ajoutés à la population pour la génération suivante.

Le croisement arithmétique permet de créer une diversité génétique en combinant les caractéristiques des parents de manière plus flexible. Les coefficients de pondération permettent de contrôler l'influence de chaque parent dans la génération des descendants [52].

II.3.4.6 Opérateur de mutation

Dans les algorithmes génétiques, l'opérateur de mutation est une étape importante qui permet d'introduire une exploration aléatoire dans la population afin d'éviter une convergence prématurée vers un optimum local. La mutation consiste à modifier un ou plusieurs gènes d'un individu de manière aléatoire, ce qui permet d'introduire de nouvelles solutions potentielles dans la population [39].

Il existe différentes stratégies de mutation, on peut citer par exemple :

- Mutation aléatoire : Cette méthode consiste à choisir aléatoirement une position de gène et à modifier sa valeur en utilisant une distribution aléatoire appropriée.
- Mutation par inversion : Cette méthode consiste à inverser l'ordre des gènes dans une séquence donnée.
- Mutation par décalage : Cette méthode consiste à déplacer une partie de la séquence génétique d'un individu vers une autre position.
- Mutation non uniforme : Cette méthode permet de contrôler la probabilité de mutation en fonction de la génération actuelle ou de la performance des individus.

L'opérateur de mutation joue un rôle crucial dans la recherche de solutions optimales dans les algorithmes génétiques, en introduisant une exploration aléatoire qui permet d'éviter les optimums locaux et de favoriser la diversité génétique dans la population [48].

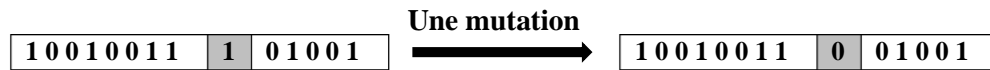


Figure II.12: Opération de mutation [47].

II.3.5 Domaines d'application des algorithmes génétiques

Les algorithmes génétiques (AG) ont été largement exploités dans une variété de domaines, offrant ainsi de multiples exemples illustrant leurs applications :

- 1) Optimisation : Les AG sont utilisés pour résoudre des problèmes d'optimisation complexes, tels que l'optimisation de la planification, l'optimisation des paramètres d'un système, l'optimisation de la conception de produits, et l'optimisation de la logistique [50].
- 2) Intelligence artificielle : Les AG sont utilisés dans le domaine de l'intelligence artificielle pour la résolution de problèmes, la prise de décision, la recherche de solutions dans des espaces de recherche vastes, et la génération de connaissances automatiques [53].
- 3) Modélisation et simulation : Les AG sont utilisés pour la modélisation et la simulation des systèmes complexes, tels que les modèles économiques, les modèles climatiques, les modèles biologiques, et les modèles de trafic [54].
- 4) Apprentissage automatique : Les AG sont utilisés dans l'apprentissage automatique pour l'optimisation des hyperparamètres, la sélection de caractéristiques, la génération de modèles prédictifs, et la recherche de solutions dans des espaces de recherche complexes [55].
- 5) Génétique et biologie : Les AG sont utilisés pour la modélisation de la génétique et de l'évolution, la recherche de motifs génétiques, l'assemblage de génomes, et l'analyse de données biologiques [56].

Ces exemples illustrent la diversité des domaines d'application des algorithmes génétiques. Leur capacité à explorer des espaces de recherche complexes et à trouver des solutions efficaces en font une méthode populaire dans de nombreux domaines de recherche et d'application [57].

II.3.6 Application de l'AG dans le stockage d'hydrogène

L'algorithme génétique (AG) a été utilisé dans le domaine du stockage d'hydrogène à l'état solide dans les hydrures métalliques. Voici quelques applications spécifiques [58] :

- 1) Optimisation des compositions d'hydrures métalliques : L'AG est utilisée pour rechercher et optimiser les compositions des hydrures métalliques afin d'obtenir des performances de stockage d'hydrogène améliorées. Il explore un espace de recherche complexe en évaluant différentes combinaisons de métaux et de rapports atomiques pour trouver les compositions les plus efficaces [59].

- 2) Conception de nouveaux matériaux d'hydrures : L'AG est utilisée pour générer de nouvelles structures et compositions d'hydrures métalliques en combinant des éléments constitutifs de manière innovante. Cela peut conduire à la découverte de nouveaux matériaux d'hydrures avec des capacités de stockage d'hydrogène supérieures [60].
- 3) Optimisation des paramètres de stockage : L'AG peut être exploité dans le but d'améliorer les paramètres de stockage tels que la température, la pression et la cinétique de sorption. En ajustant ces paramètres, l'AG permet d'optimiser l'efficacité et les performances des systèmes de stockage d'hydrogène basés sur les hydrures métalliques [61] [62].
- 4) Modélisation et prédiction des propriétés des hydrures : L'AG peut être utilisé pour développer des modèles prédictifs des propriétés des hydrures métalliques, telles que la capacité de stockage d'hydrogène et la cinétique de sorption [63]. Ces modèles peuvent être utilisés pour guider la conception et l'optimisation des systèmes de stockage [61].

L'utilisation de l'algorithme génétique dans le stockage d'hydrogène à l'état solide dans les hydrures métalliques permet d'explorer efficacement l'espace de recherche des compositions et des paramètres de stockage, conduisant à des améliorations significatives des performances de stockage d'hydrogène [64].

II.4 Analyse en composante principale (ACP)

II.4.1 Historique

L'Analyse en Composantes Principales (ACP), (Principal Component Analysis PCA, en anglais) a été développée et popularisée au cours du 20^{ème} siècle.

Voici un bref historique de son développement :

- ✚ **1901** : Le mathématicien Karl Pearson a introduit pour la première fois le concept d'analyse en composantes principales (ACP) dans son article "On Lines and Planes of Closest Fit to Systems of Points in Space" [65]. Il présente une méthode pour réduire la dimensionnalité des données en trouvant les directions principales dans lesquelles les données varient le plus.
- ✚ **1933** : Harold Hotelling a développé davantage les concepts de l'ACP dans son article "Analysis of a Complex of Statistical Variables into Principal Components" [65]. Il a introduit le terme "analyse en composantes principales" et a fourni une formulation mathématique de la méthode.
- ✚ **1951** : John W. Tukey a introduit la méthode de décomposition en valeurs singulières (Singular Value Decomposition - SVD) comme une approche alternative pour effectuer l'ACP [66]. La SVD permet de calculer les composantes principales d'une matrice de données de manière efficace.
- ✚ **1966** : Jean-Paul Benzécri étend l'ACP aux données qualitatives en développant l'analyse des correspondances multiples (ACM), une généralisation de l'ACP pour les variables catégorielles [67].

✚ **1986** : Ian T. Jolliffe a publié le livre "Principal Component Analysis" [68], qui devient une référence majeure pour la méthode de l'ACP. Le livre présente une exposition détaillée des concepts et des techniques de l'ACP, ainsi que des applications dans divers domaines.

✚ **1997** : Trevor Hastie et Robert Tibshirani ont introduit la méthode de l'ACP tronquée (Sparse Principal Component Analysis - SPCA), qui permet de trouver des composantes principales clairsemées, c'est-à-dire des combinaisons linéaires de variables qui sont principalement nulles [69].

✚ **2011** : Daniel J. Eck a introduit l'utilisation des réseaux de neurones pour l'ACP dans son article "A Neural Network Approach to Principal Component Analysis".

Cette approche permet d'effectuer l'ACP de manière non linéaire en utilisant des réseaux de neurones. Depuis lors, de nombreuses extensions et variantes de l'ACP ont été développées pour traiter des problèmes spécifiques, tels que l'ACP probabiliste, l'ACP robuste et l'ACP non linéaire. La méthode de l'ACP reste un outil puissant pour l'exploration et la réduction de la dimensionnalité des données dans de nombreux domaines scientifiques et appliqués [70].

II.4.2 Définitions

L'ACP est une méthode de réduction de dimensionnalité qui permet de transformer un ensemble de variables corrélées en un ensemble de variables non corrélées, appelées "composantes principales". L'objectif est de simplifier la structure des données tout en préservant leur variance [68].

Plus précisément, l'ACP consiste à projeter les données d'origine sur un nouvel espace de dimension réduite, en choisissant des axes qui maximisent la variance des données projetées. Ces axes, appelés "composantes principales", sont orthogonaux entre eux et triés par ordre décroissant de variance [71]. En pratique, la méthode de l'ACP commence par le calcul de la matrice de covariance des données. Cette matrice contient des informations sur la variance et la covariance des différentes variables. Ensuite, l'ACP détermine les vecteurs propres (ou vecteurs caractéristiques) et les valeurs propres associées à ces vecteurs. Les vecteurs propres correspondent aux axes des nouvelles variables non corrélées, tandis que les valeurs propres indiquent la quantité de variance expliquée par chaque composante principale [65].

Une fois les composantes principales identifiées, les données peuvent être projetées sur ces nouvelles variables. Les variables ayant une forte contribution à une composante principale peuvent être interprétées comme étant les principales caractéristiques des données correspondantes [72].

L'ACP est une méthode très utilisée dans de nombreux domaines, notamment en sciences sociales, en biologie, en économie, en finance et en ingénierie. Elle est particulièrement utile pour la visualisation de données multidimensionnelles, la compression de données, la détection de patterns et la classification de données [73].

II.4.3 Etapes de l'ACP

L'ACP est une technique statistique largement utilisée pour explorer et réduire la dimensionnalité des données. Les étapes principales de la méthode ACP comme indiquées dans les références [74-78], sont les suivantes :

II.4.3.1 Standardisation des données

La standardisation des données est une étape importante dans le processus d'Analyse en Composantes Principales (ACP) qui vise à mettre toutes les variables à la même échelle en soustrayant la moyenne et en divisant par l'écart type. Cette étape est essentielle car les variables peuvent avoir des unités de mesure différentes et des amplitudes variées, ce qui pourrait fausser les résultats de l'analyse en donnant plus de poids aux variables ayant des valeurs plus élevées.

En standardisant les données, on obtient une distribution de données centrée sur zéro avec une variance unitaire. Cela permet de comparer et d'interpréter les variables dans un contexte commun, ce qui facilite la comparaison des contributions de chaque variable à la variance totale des données. De plus, la standardisation des données permet également de rendre l'ACP insensible aux unités de mesure, ce qui est particulièrement important lorsque les variables ont des échelles très différentes. Cette étape de standardisation des données permet donc de garantir que chaque variable contribue de manière équitable à l'analyse en prenant en compte sa contribution relative à la variance totale des données. Elle est également importante pour assurer la validité des résultats de l'ACP en mettant en avant les tendances et les structures sous-jacentes des données sans être biaisées par les échelles de mesure.

II.4.3.2 Calcul de la matrice de covariance

Le calcul de la matrice de covariance est une étape essentielle dans le processus d'Analyse en Composantes Principales (ACP) car elle permet d'estimer les relations linéaires entre les variables et de déterminer les directions dans lesquelles les données varient le plus. La matrice de covariance est calculée en prenant en compte la variance de chaque variable ainsi que les covariances entre les différentes paires de variables.

La matrice de covariance est une matrice symétrique qui contient les covariances entre toutes les paires de variables. Pour calculer la matrice de covariance, on doit suivre les étapes suivantes:

- 1. Soustraire la moyenne :** Pour chaque variable, soustrayez la moyenne de ses valeurs. Cela signifie que pour chaque valeur individuelle, vous soustrayez la moyenne de la variable correspondante.
- 2. Calcul des covariances :** Une fois que vous avez obtenu les écarts à la moyenne pour chaque variable, multipliez ces écarts pour chaque paire de variables, puis faites la moyenne de ces produits. Cela vous donne les termes de la matrice de covariance.

3. Formation de la matrice de covariance : Les termes de la matrice de covariance sont arrangés de telle sorte que l'élément à la ligne i et colonne j représente la covariance entre les variables i et j .

II.4.3.3 Calcul des valeurs propres et des vecteurs propres

L'étape de calcul de la matrice de covariance est une étape fondamentale de l'analyse en composantes principales (ACP), qui vise à comprendre la structure des données en examinant les relations linéaires entre les variables.

Définition de la matrice de covariance : La matrice de covariance est une mesure de la relation linéaire entre les paires de variables dans un ensemble de données multivariées. Elle est définie comme une matrice symétrique dans laquelle chaque élément représente la covariance entre deux variables.

Calcul des covariances : Pour calculer la matrice de covariances, les covariances entre chaque paire de variables sont estimées. La covariance entre deux variables mesure la variation conjointe entre elles. Si la covariance est positive, cela indique que les variables ont tendance à varier dans la même direction. Si elle est négative, cela signifie qu'elles varient dans des directions opposées.

Normalisation des covariances : Pour que les covariances soient comparables entre les différentes paires de variables, elles sont souvent normalisées en divisant par le produit des écarts-types des variables correspondantes. Cela produit la corrélation, qui est une mesure standardisée de la relation linéaire entre les variables.

Construction de la matrice de covariance : Une fois que les covariances ont été calculées et normalisées, elles sont organisées dans une matrice de covariance. Cette matrice est symétrique et de taille $p \times p$, où p est le nombre de variables dans l'ensemble des données.

Interprétation de la matrice de covariance : La matrice de covariance fournit des informations sur la dispersion des données et les relations linéaires entre les variables. Les valeurs diagonales de la matrice représentent les variances de chaque variable, tandis que les valeurs hors diagonales représentent les covariances entre les paires de variables.

En résumé, le calcul de la matrice de covariance permet d'identifier les relations linéaires entre les variables dans un ensemble de données multivariées, ce qui est essentiel pour l'analyse en composantes principales.

II.4.3.4 Sélection des composantes principales

La sélection des composantes principales est une étape cruciale de l'ACP qui consiste à choisir les composantes principales les plus significatives pour représenter les données de manière concise tout en conservant le maximum d'information. Cette étape est importante car elle permet de réduire la dimensionnalité des données tout en préservant l'essentiel de leur structure.

Il existe plusieurs méthodes pour sélectionner les composantes principales, parmi lesquelles on trouve :

- 1. Critère du coude :** Ce critère consiste à examiner le graphique des valeurs propres en fonction du nombre de composantes et à sélectionner le point où la courbe présente un coude, c'est-à-dire une rupture dans la décroissance des valeurs propres. Ce point correspond au nombre optimal de composantes principales à conserver.
- 2. Critère de la variance expliquée :** On peut également retenir un nombre de composantes principales qui expliquent un pourcentage élevé de la variance totale des données, par exemple 70% ou 80%. Cela permet de conserver l'essentiel de l'information tout en réduisant la dimensionnalité.
- 3. Analyse des composantes principales :** Une analyse approfondie des composantes principales peut également aider à sélectionner celles qui captent le mieux la structure des données et qui sont les plus interprétables du point de vue du domaine d'application.

Il est important de choisir judicieusement le nombre de composantes principales à retenir, car conserver trop ou pas assez de composantes peut affecter la qualité de l'analyse. Une sélection appropriée des composantes principales permet de simplifier la représentation des données tout en préservant leur structure sous-jacente.

II.4.4 Domaines d'application de l'ACP

L'Analyse en Composantes Principales (ACP) est une méthode statistique de réduction de dimensionnalité qui peut être utilisée dans de nombreux domaines pour explorer et visualiser des données multivariées complexes [65].

Des exemples d'utilisation de l'ACP dans différents domaines :

- 1)** Dans les sciences sociales, l'ACP est souvent utilisée pour étudier les relations entre les variables qui décrivent un groupe de personnes ou une population. Elle peut être utilisée pour identifier les tendances dans les données d'enquête, pour visualiser les différences entre différents groupes ou pour trouver des associations entre des variables [75].
- 2)** Dans les sciences de la vie, l'ACP est utilisée pour explorer les données génomiques, transcriptomiques et protéomiques, ainsi que pour l'analyse de données de séquençage. L'ACP diminue la dimension des données tout en préservant les informations essentielles et les plus pertinentes. [76].
- 3)** En économie et en finance, l'ACP est utilisée pour analyser les données financières et économiques, pour identifier les tendances et les corrélations entre les variables, pour évaluer les risques et pour optimiser les portefeuilles d'investissement [77].

- 4) Dans l'industrie et l'ingénierie, l'ACP est utilisée pour l'analyse de la qualité des produits, pour la surveillance des processus de fabrication, pour la conception et la modélisation des produits, ainsi que pour l'optimisation des performances des systèmes complexes [78].
- 5) Dans le domaine de l'imagerie médicale, l'ACP est utilisée pour la segmentation et la classification d'images, pour la détection de maladies, pour l'analyse de la forme et de la texture, ainsi que pour la reconstruction 3D à partir d'images 2D [79].

Ces exemples ne sont pas exhaustifs, mais ils montrent la variété des domaines d'application de l'ACP. Cette méthode peut être appliquée chaque fois qu'il est nécessaire de réduire la dimensionnalité d'un ensemble de données multivariées tout en préservant l'information la plus pertinente et significative.

II.4.5 Application de l'ACP dans le stockage d'hydrogène

L'analyse en composantes principales (ACP) a également trouvé une application importante dans le domaine du stockage de l'hydrogène à l'état solide, en particulier dans les hydrures métalliques, ces derniers sont des matériaux capables d'absorber et de libérer de grandes quantités d'hydrogène à des pressions et des températures relativement faibles, ce qui les rend intéressants pour le stockage de l'hydrogène. Cependant, la complexité de ces matériaux et la grande quantité de données expérimentales nécessaires pour caractériser leurs propriétés rendent l'utilisation de l'ACP très utile pour l'analyse des données [80].

Les travaux de recherche ont montré que l'ACP peut être utilisée pour extraire les relations les plus importantes entre les différentes propriétés des hydrures métalliques et pour identifier les propriétés les plus influentes sur la capacité d'absorption d'hydrogène. Cela permet de réduire considérablement le nombre de variables nécessaires pour caractériser les hydrures métalliques, ce qui facilite la conception de nouveaux matériaux de stockage d'hydrogène [81].

En outre, l'ACP peut également être utilisée pour l'analyse des données spectroscopiques des hydrures métalliques, telles que la spectroscopie infrarouge et la spectroscopie Raman, qui sont largement utilisées pour étudier les interactions entre l'hydrogène et les matériaux d'absorption.

L'ACP peut être utilisée pour extraire les informations les plus importantes des données spectroscopiques et pour identifier les modes de vibration les plus influents, ce qui peut aider à comprendre les mécanismes d'absorption et de désorption d'hydrogène dans les hydrures métalliques [82].

Enfin, l'ACP peut également être utilisée pour la modélisation des propriétés des hydrures métalliques, telles que la capacité d'absorption d'hydrogène, en utilisant des données expérimentales et des techniques de régression multivariée. L'utilisation de l'ACP pour la modélisation permet de réduire considérablement le nombre de variables nécessaires pour caractériser les hydrures

métalliques, ce qui facilite la modélisation et la prédiction des propriétés de stockage d'hydrogène [83].

II.5 Conclusion

Les méthodes de calcul telles que les algorithmes génétiques, les réseaux de neurones et l'analyse en composantes principales sont des outils utiles pour résoudre les problèmes complexes liés au stockage d'hydrogène dans les hydrures métalliques.

Les algorithmes génétiques peuvent être utilisés pour optimiser les propriétés d'absorption d'hydrogène des hydrures métalliques, en identifiant les meilleures combinaisons de matériaux, de compositions et de structures.

Les réseaux de neurones sont capables de prédire les propriétés d'absorption d'hydrogène des hydrures métalliques, en utilisant des modèles mathématiques complexes et en apprenant à partir de données expérimentales.

L'analyse en composantes principales peut être utilisée pour réduire la dimensionnalité des données expérimentales sur les hydrures métalliques, en identifiant les variables les plus importantes et en créant des modèles simplifiés.

Ces méthodes peuvent être utilisées pour aider à optimiser les matériaux pour le stockage d'hydrogène dans les hydrures métalliques, ce qui est important pour le développement de technologies de stockage d'hydrogène plus efficaces et plus durables.

En général, l'utilisation combinée de ces méthodes de calcul peut aider à améliorer la compréhension et l'optimisation du stockage d'hydrogène dans les hydrures métalliques, et contribuer à la réalisation de l'objectif de développement de sources d'énergie plus propres et plus durables.

Références chapitre II

- [1] T. Hastie, R. Tibshirani, J. H. Friedman, and J. H. Friedman, *The elements of statistical learning: data mining, inference, and prediction*, vol. 2. Springer, 2009.
- [2] J. F. Hair, “Multivariate data analysis,” 2009.
- [3] K. Benyelloul, “Projet du génome des matériaux: Etude des alliages d’acier par la méthode du datamining et de la DFT.” Thèse de doctorat, université ABOU-BAKR Belkaid de Tlemcen, 2013.
- [4] W. S. McCulloch and W. Pitts, “A logical calculus of the ideas immanent in nervous activity,” *Bull. Math. Biophys.*, vol. 5, pp. 115–133, 1943.
- [5] F. Rosenblatt, “The perceptron: a probabilistic model for information storage and organization in the brain.,” *Psychol. Rev.*, vol. 65, no. 6, p. 386, 1958.
- [6] D. E. Rumelhart, G. E. Hinton, and R. J. Williams, “Learning internal representations by error propagation.” Institute for Cognitive Science, University of California, San Diego La ..., 1985.
- [7] A. Krizhevsky, I. Sutskever, and G. E. Hinton, “Imagenet classification with deep convolutional neural networks,” *Adv. Neural Inf. Process. Syst.*, vol. 25, 2012.
- [8] S. Haykin, *Neural networks: a comprehensive foundation*. Prentice Hall PTR, 1998.
- [9] C. Bishop, “Pattern recognition and machine learning,” Springer google Sch., vol. 2, pp. 531–537, 2006.
- [10] I. Goodfellow, Y. Bengio, and A. Courville, *Deep learning*. MIT press, 2016.
- [11] M. Kamrunnahar and M. Urquidi-Macdonald, “Prediction of corrosion behaviour of Alloy 22 using neural network as a data mining tool,” *Corros. Sci.*, vol. 53, no. 3, pp. 961–967, 2011.
- [12] S. Mandal, P. V Sivaprasad, S. Venugopal, K. P. N. Murthy, and B. Raj, “Artificial neural network modeling of composition–process–property correlations in austenitic stainless steels,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 485, no. 1–2, pp. 571–580, 2008.
- [13] R. E. Raj and B. S. S. Daniel, “Prediction of compressive properties of closed-cell aluminum foam using artificial neural network,” *Comput. Mater. Sci.*, vol. 43, no. 4, pp. 767–773, 2008.
- [14] M. Y. Ammar, “Mise en œuvre de réseaux de neurones pour la modélisation de cinétiques réactionnelles en vue de la transposition batch/continu.” 2007.
- [15] M. Yazdanmehr, S. H. M. Anijdan, and A. Bahrami, “Using GA–ANN algorithm to optimize soft magnetic properties of nanocrystalline mechanically alloyed Fe–Si powders,” *Comput. Mater. Sci.*, vol. 44, no. 4, pp. 1218–1221, 2009.
- [16] I. Otmani and F. L. Rahmani, “L’analyse discriminante et le perceptron multicouche”.
- [17] A. S. Ramadhas, S. Jayaraj, C. Muraleedharan, and K. Padmakumari, “Artificial neural networks used for the prediction of the cetane number of biodiesel,” *Renew. Energy*, vol. 31, no. 15, pp. 2524–2533, 2006.

- [18] P. Picton, Introduction to neural networks. Springer, 1994.
- [19] K. F. Man and K. S. Tang, “Genetic algorithms for control and signal processing,” in Proceedings of the IECON’97 23rd International Conference on Industrial Electronics, Control, and Instrumentation (Cat. No. 97CH36066), IEEE, 1997, pp. 1541–1555.
- [20] M. Zakeri, A. Bahrami, and S. H. M. Anijdan, “Using genetic algorithm in heat treatment optimization of 17-4PH stainless steel,” Mater. Des., vol. 28, no. 7, pp. 2034–2039, 2007.
- [21] K. He, X. Zhang, S. Ren, and J. Sun, “Deep residual learning for image recognition,” in Proceedings of the IEEE conference on computer vision and pattern recognition, 2016, pp. 770–778.
- [22] K Cho, B Van Merriënboer, C Gulcehre, D Bahdanau, F Bougares, H Schwenk, Y Bengio. “Learning phrase representations using RNN encoder-decoder for statistical machine translation,” arXiv Prepr. arXiv1406.1078, 2014.
- [23] A. Vaswani et al., “Attention is all you need,” Adv. Neural Inf. Process. Syst., vol. 30, 2017.
- [24] G. P. Zhang, “Time series forecasting using a hybrid ARIMA and neural network model,” Neurocomputing, vol. 50, pp. 159–175, 2003.
- [25] F. J. Ordóñez and D. Roggen, “Deep convolutional and lstm recurrent neural networks for multimodal wearable activity recognition,” Sensors, vol. 16, no. 1, p. 115, 2016.
- [26] A Esteva, B Kuprel, RA Novoa, J Ko, SM Swetter, HM Blau, S Thrun. “Dermatologist-level classification of skin cancer with deep neural networks,” Nature, vol. 542, no. 7639, pp. 115–118, 2017.
- [27] P Rajpurkar , J Irvin , K Zhu, B Yang , H Mehta. “Chexnet: Radiologist-level pneumonia detection on chest x-rays with deep learning,” arXiv Prepr. arXiv1711.05225, 2017.
- [28] V Mnih, K Kavukcuoglu, D Silver, AA Rusu, J Veness, MG Bellemare, A Graves, M Riedmiller. “Human-level control through deep reinforcement learning,” Nature, vol. 518, no. 7540, pp. 529–533, 2015.
- [29] J. Kober and J. Peters, “Policy search for motor primitives in robotics,” Adv. Neural Inf. Process. Syst., vol. 21, 2008.
- [30] Z. Abdin, “Component models for solar hydrogen hybrid energy systems based on metal hydride energy storage.” Griffith University, 2017.
- [31] A. Ahmed and D. J. Siegel, “Predicting hydrogen storage in MOFs via machine learning,” Patterns, vol. 2, no. 7, 2021.
- [32] B. Lin, F. H. Nowrin, J. J. Rosenthal, A. S. Bhowan, and M. Malmali, “Perspective on Intensification of Haber– Bosch to Enable Ammonia Production under Milder Conditions,” ACS Sustain. Chem. Eng., 2023.
- [33] B. Sakintuna, F. Lamari-Darkrim, and M. Hirscher, “Metal hydride materials for solid

- hydrogen storage: a review,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 9, pp. 1121–1140, 2007.
- [34] C.-S. Wang and J. Brinkerhoff, “Predicting hydrogen adsorption and desorption rates in cylindrical metal hydride beds: Empirical correlations and machine learning,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 47, pp. 24256–24270, 2021.
- [35] M. Dankova, *Kinetic selectivity: Key to the control of polyolefin architecture*. Stanford University, 2003.
- [36] C. Lin-Kwong-Chon, “Approches neuronales adaptatives pour le contrôle tolérant aux défauts de systèmes pile à combustible.” Université de la Réunion, 2020.
- [37] M. Otto, K. L. Chagoya, R. G. Blair, S. M. Hick, and J. S. Kapat, “Optimal hydrogen carrier: Holistic evaluation of hydrogen storage and transportation concepts for power generation, aviation, and transportation,” *J. Energy Storage*, vol. 55, p. 105714, 2022.
- [38] J. Holland, “Adaptation in natural and artificial systems, univ. of mich. press,” Ann Arbor, vol. 7, pp. 390–401, 1975.
- [39] D. E. Goldberg, “Genetic algorithms in search, optimization and machine learning Addison Welsley Publishing company,” Reading, MA, 1989.
- [40] D. E. J. KA, “An analysis of the behavior of a class of genetic adaptive systems,” Dr. Thesis, Univ. Michigan., 1975.
- [41] D. E. Goldberg and K. Deb, “A comparative analysis of selection schemes used in genetic algorithms,” in *Foundations of genetic algorithms*, vol. 1, Elsevier, 1991, pp. 69–93.
- [42] L. Dridi, *Développement et validation d’une approche de remplacement des conduites pour les réseaux d’eau potable*. Institut National de la Recherche Scientifique (Canada), 2005.
- [43] J. H. Holland, “Outline for a logical theory of adaptive systems,” *J. ACM*, vol. 9, no. 3, pp. 297–314, 1962.
- [44] Y. Sun, W. D. Zeng, Y. F. Han, X. Ma, and Y. Q. Zhao, “Optimization of chemical composition for TC11 titanium alloy based on artificial neural network and genetic algorithm,” *Comput. Mater. Sci.*, vol. 50, no. 3, pp. 1064–1069, 2011.
- [45] S. H. M. Anijdan, A. Bahrami, H. R. M. Hosseini, and A. Shafyei, “Using genetic algorithm and artificial neural network analyses to design an Al–Si casting alloy of minimum porosity,” *Mater. Des.*, vol. 27, no. 7, pp. 605–609, 2006.
- [46] N. Durand, “Algorithmes génétiques et autres outils d’optimisation appliqués à la gestion du trafic aérien,” HDR l’Institut Polytech. Toulouse, 2004.
- [47] K. Benyelloul, “Application du datamining pour la prédiction et l’optimisation d’un nouvel alliage d’aluminium de la série 7xxx.” Tlemcen, Université Abou Bekr Belkaïd. Faculté des Science, 2008.
- [48] M. Mitchell, *An introduction to genetic algorithms*. MIT press, 1998.

- [49] K. Deb, “Multi-objective optimisation using evolutionary algorithms: an introduction,” in *Multi-objective evolutionary optimisation for product design and manufacturing*, Springer, 2011, pp. 3–34.
- [50] K. Deb, A. Pratap, S. Agarwal, and T. Meyarivan, “A fast and elitist multiobjective genetic algorithm: NSGA-II,” *IEEE Trans. Evol. Comput.*, vol. 6, no. 2, pp. 182–197, 2002.
- [51] C. A. C. Coello, “Theoretical and numerical constraint-handling techniques used with evolutionary algorithms: a survey of the state of the art,” *Comput. Methods Appl. Mech. Eng.*, vol. 191, no. 11–12, pp. 1245–1287, 2002.
- [52] R. L. Haupt and S. E. Haupt, *Practical genetic algorithms*. John Wiley & Sons, 2004.
- [53] R. G. Sargent, “Verification and validation of simulation models,” in *Proceedings of the 2010 winter simulation conference*, IEEE, 2010, pp. 166–183.
- [54] V Grimm, E Revilla, U Berger, F Jeltsch, WM Mooij, SF Railsback, HH Thulke, J Weiner. “Pattern-oriented modeling of agent-based complex systems: lessons from ecology,” *Science (80-.)*, vol. 310, no. 5750, pp. 987–991, 2005.
- [55] F. Hutter, L. Xu, H. H. Hoos, and K. Leyton-Brown, “Algorithm runtime prediction: Methods & evaluation,” *Artif. Intell.*, vol. 206, pp. 79–111, 2014.
- [56] M. Feurer, A. Klein, K. Eggenberger, J. Springenberg, M. Blum, and F. Hutter, “Efficient and robust automated machine learning,” *Adv. Neural Inf. Process. Syst.*, vol. 28, 2015.
- [57] A. E. Eiben and J. E. Smith, *Introduction to evolutionary computing*. Springer, 2015.
- [58] P. Vajeeston, P. Ravindran, and H. Fjellvåg, “Predicting new materials for hydrogen storage application,” *Materials (Basel)*, vol. 2, no. 4, pp. 2296–2318, 2009.
- [59] P. C. Jennings, S. Lysgaard, J. S. Hummelshøj, T. Vegge, and T. Bligaard, “Genetic algorithms for computational materials discovery accelerated by machine learning,” *NPJ Comput. Mater.*, vol. 5, no. 1, p. 46, 2019.
- [60] F. Marques, M. Balcerzak, F. Winkelmann, G. Zepon, and M. Felderhoff, “Review and outlook on high-entropy alloys for hydrogen storage,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 14, no. 10, pp. 5191–5227, 2021.
- [61] X.-S. Bai, W.-W. Yang, Y.-J. Yang, K.-R. Zhang, and F.-S. Yang, “Multi-variable optimization of metal hydride hydrogen storage reactor with gradient porosity metal foam and evaluation of comprehensive performance,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 47, no. 83, pp. 35340–35351, 2022.
- [62] R. Town, A. Country, and P. L. Session, “Monday Morning, May 22, 2023”.
- [63] S. Dong, Y. Wang, J. Li, Y. Li, L. Wang, and J. Zhang, “Exploration and design of Mg alloys for hydrogen storage with supervised machine learning,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 48, no. 97, pp. 38412–38424, 2023.

- [64] K. Pearson, "LIII. On lines and planes of closest fit to systems of points in space," London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci., vol. 2, no. 11, pp. 559–572, 1901.
- [65] H. Hotelling, "Analysis of a complex of statistical variables into principal components.," J. Educ. Psychol., vol. 24, no. 6, p. 417, 1933.
- [66] L. V Jones, The Collected Works of John W. Tukey: Philosophy and Principles of Data Analysis 1949-1964, vol. 3. CRC Press, 1986.
- [67] J.-P. Benzécri, "Histoire et préhistoire de l'analyse des données. Partie V L'analyse des correspondances," Cah. l'analyse des données, vol. 2, no. 1, pp. 9–40, 1977.
- [68] I. T. Jolliffe, Principal component analysis for special types of data. Springer, 2002.
- [69] H. Zou, T. Hastie, and R. Tibshirani, "Sparse principal component analysis," J. Comput. Graph. Stat., vol. 15, no. 2, pp. 265–286, 2006.
- [70] Y. Mori, M. Kuroda, and N. Makino, Nonlinear principal component analysis and its applications. Springer, 2016.
- [71] A. Sheykhi, H. Pirdashti, A. Abbasian, and Y. Niknejhad, "Segregation of some wheat (*Triticum aestivum* L.) genotypes using cluster analysis procedure," Int. J. Farm. Allied Sci, vol. 3, pp. 225–229, 2014.
- [72] J. C. Gower and G. B. Dijksterhuis, Procrustes problems, vol. 30. OUP Oxford, 2004.
- [73] B. S. Everitt, S. Landau, and M. Leese, "Cluster analysis arnold," A Memb. Hodder Headl. Group, London, pp. 429–438, 2001.
- [74] I. Jolliffe, "Principal component analysis: Wiley online library," Google Sch., 2005.
- [75] A. B. Costello and J. Osborne, "Best practices in exploratory factor analysis: Four recommendations for getting the most from your analysis," Pract. assessment, Res. Eval., vol. 10, no. 1, p. 7, 2019.
- [76] P. Oliveri, C. Malegori, and M. Casale, "Chemometrics: Multivariate analysis of chemical data," in Chemical analysis of food, Elsevier, 2020, pp. 33–76.
- [77] F. K. Reilly and K. C. Brown, "Investment Analysis and Portfolio Management, South-Western, Cengage Learning," Risk Aversion Financ. Eff. into Asset Manag. Ind., vol. 39, 2012.
- [78] P. Geladi and B. R. Kowalski, "Partial least-squares regression: a tutorial," Anal. Chim. Acta, vol. 185, pp. 1–17, 1986.
- [79] D. Shen, G. Wu, and H.-I. Suk, "Deep learning in medical image analysis," Annu. Rev. Biomed. Eng., vol. 19, pp. 221–248, 2017.
- [80] M He, Y Zhang, L Gong, Y Zhou, X Song, W Zhu, M Zhang, Z Zhang. "Bibliometrical analysis of hydrogen storage," Int. J. Hydrogen Energy, vol. 44, no. 52, pp. 28206–28226, 2019.
- [81] L. Himanen, A. Geurts, A. S. Foster, and P. Rinke, "Data-driven materials science: status,

- challenges, and perspectives,” *Adv. Sci.*, vol. 6, no. 21, p. 1900808, 2019.
- [82] Z. G. Bajestani, A. Yürüm, and Y. Yürüm, “Decoration of graphene sheets with Pd/Al₂O₃ hybrid particles for hydrogen storage applications,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 23, pp. 9810–9818, 2016.
- [83] S. S. Mohammadshahi, E. M. Gray, and C. J. Webb, “A review of mathematical modelling of metal-hydride systems for hydrogen storage applications,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 5, pp. 3470–3484, 2016.

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1 Introduction

Les hydrures dérivés de composés intermétalliques sont des matériaux attractifs pour le stockage de l'hydrogène à l'état solide où ils trouvent plusieurs applications, telles que les batteries et les piles à combustible [1],[2],[3].

Leur diversité d'applications a ouvert de nouvelles perspectives industrielles, en particulier pour les alliages métalliques absorbant l'hydrogène [4],[5],[6]. Les hydrures intermétalliques composés, tels que AB_5H_x , ABH_x , AB_2H_x , A_2BH_x et AB_3H_x , suscitent un vif intérêt en raison de leurs remarquables propriétés d'absorption de l'élément hydrogène [7],[8]. En effet, ces hydrures reposent sur la combinaison des éléments de transition A et B, dont la stabilité de la formation dépend à la fois des paramètres atomiques des éléments de transition (A,B) et des conditions de traitement telles que la pression, la température, etc.

De nombreuses études ont été menées pour comprendre les composés intermétalliques et leurs hydrures en raison de leur complexité et de la non-linéarité des paramètres affectant leur stabilité et leurs propriétés thermodynamiques [9],[10],[11],[12].

La stabilité d'alliage des composés intermétalliques repose sur leur enthalpie de formation (ΔH). Plusieurs méthodes d'évaluation de l'enthalpie de formation sont connues, telles des méthodes théoriques par exemple le modèle de Miedema [10],[13], le modèle semi-empirique [11],[14] et des calculs par la méthode quantique de DFT [9].

Herbst [10], a employé le modèle de Miedema pour évaluer les enthalpies de formation des hydrures binaires AH_x et AB_nH_x , Griessen et al [11], ont déterminé les chaleurs de formation des hydrures métalliques de transition en se basant sur la structure électronique des alliages hôtes. Watson et Bennett [15], ont prédit les enthalpies de formation pour des alliages de métaux de transition avec des compositions équiatomiques. Wang et al [9], ont estimé les enthalpies de formation pour divers systèmes Al-X (X = Co, Cu, Hf, Mg, Mn, Ni, Sr, V, Ti, Y et Zr). Van Mal [16], a établi des critères pour classer les hydrures métalliques de transition ternaires selon leur enthalpie de formation ΔH .

Récemment, les développements des capacités informatiques ont donné lieu à un système de connaissance innovant, utilisant des méthodes d'exploitation de données [2], appelées aussi Datamining. Le datamining (DM), est une méthode essentiellement basée sur l'exploitation de données, utilisée dans plusieurs domaines scientifiques, tels que la médecine, l'ingénierie et plus récemment en science des matériaux. Cette méthode est devenue cruciale pour établir des systèmes fondés sur une connaissance inductive [17], notamment avec des approches telles que les moindres carrés partiels (PLS) (régression linéaire), les réseaux de neurones artificiels (RNA) et l'analyse en composantes principales (ACP).

Plus récemment une étude a été faite par Benyelloul et al [18],[19],[20], par l'utilisation des méthodes d'exploitation et de prédiction à savoir l'RNA, l'ACP et l'AG afin d'étudier pour prédire divers paramètres physiques et propriétés thermodynamiques. Ces travaux se concentrent sur l'étude et l'estimation de l'enthalpie de formation des hydrures CeH_2 , PrH_2 et DyH_2 en utilisant une approche de datamining. L'analyse en composantes principales (ACP) est employée pour simplifier le modèle, et un réseau neuronal artificiel (RNA) 3-13-1 est développé pour estimer ΔH en se basant sur les trois variables cruciales identifiées : le paramètre de réseau (a) des hydrures, le rayon atomique (R) et l'électronégativité de Pauling (χ) de l'élément de terres rares impliqué. Les résultats obtenus sont en accord avec les données expérimentales. Dans une autre étude, les auteurs ont utilisé un modèle hybride basé sur l'algorithme génétique (AG) et le réseau de neurones artificiel (RNA), pour déterminer la concentration optimale de manganèse (Mn) afin d'atteindre le module de compressibilité optimal de l'alliage FeCrNiMn. Une erreur relative inférieure à 2,89% a été observée avec le modèle AG-RNA, confirmant l'utilité et l'efficacité de cet outil de datamining.

De plus, Jin Guo et al [21], ont utilisé les moindres carrés partiels pour classifier des alliages binaires, mettant en évidence l'impact de la densité électronique sur la stabilité et la formabilité des hydrures métalliques. Les résultats obtenus indiquent que la capacité de former des hydrures est fortement influencée par la densité électronique de l'élément, une densité électronique élevée favorisant la stabilité des hydrures dans les alliages binaires de métaux de transition. L'enthalpie de formation des hydrures de ces métaux est également un paramètre crucial qui impacte les caractéristiques de stockage d'hydrogène de l'alliage.

Notre travail dans cette thèse consiste à étudier l'influence des paramètres atomiques des éléments chimiques A et B d'une éventuelle formation d'un alliage binaire A-B, tels que la densité électronique atomique ($Z_A/R_A^3, Z_B/R_B^3$), le rayon atomique (R_A, R_B), l'électronégativité de Pauling (χ_A, χ_B), des éléments formant le composé, respectivement. Pour comprendre cette influence des paramètres cités ci-dessus, deux méthodes du datamining (exploitation de données) ont été utilisées ; la première, l'analyse en composantes principales (ACP) pour sélectionner des combinaisons favorables, et un réseau de neurones artificiels (RNA) pour prédire l'enthalpie de formation des hydrures ternaires.

III.2 Méthodes de calcul utilisées

On distingue deux grandes familles de méthodes de calcul : les méthodes sélectives, qui visent à identifier et à sélectionner les variables les plus importantes pour l'analyse, et les méthodes prédictives, qui cherchent à établir des modèles permettant de prédire des résultats ou des valeurs à partir des variables disponibles.

III.2.1 Méthodes sélectives

Les méthodes sélectives jouent un rôle essentiel dans la réduction de la dimensionnalité des données en identifiant les variables les plus significatives ou les combinaisons linéaires de variables. Elles permettent de visualiser la structure sous-jacente des données en projetant les variables dans un espace de dimensions réduites tout en préservant autant que possible l'information contenue dans l'ensemble des données. L'ACP et d'autres méthodes sélectives aident à simplifier et à interpréter les données complexes en mettant en évidence les relations et les patterns significatifs entre les variables.

III.2.1.1 Analyse en composantes principales (ACP)

L'analyse en composantes principales (ACP) est une méthode fondamentale dans l'exploration des données, notamment en datamining. Elle se distingue par sa capacité à traiter un grand nombre de variables tout en adressant efficacement les problèmes de corrélation [22],[23]. Son objectif principal est de réduire la dimensionnalité d'un ensemble de données tout en préservant l'essentiel de l'information qu'il contient [24].

Pour ce faire, l'ACP décompose la matrice de données d'origine et la projette dans deux graphiques distincts. Dans le graphique des scores, les échantillons sont classés en fonction des composantes principales obtenues, ce qui permet de visualiser leur répartition dans l'espace. Parallèlement, le graphique de chargement illustre la contribution de chaque variable (ou descripteur) à ces composantes principales, fournissant ainsi des informations sur leur influence dans la séparation des échantillons. Les différentes étapes de l'ACP comprennent [23],[25]:

Étape 1 : La matrice de caractéristiques de qualité multiple originale.

$$X^0 = \begin{bmatrix} X_{11} & \cdot & \cdot & X_{1n} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ X_{m1} & \cdot & \cdot & X_{mn} \end{bmatrix} \quad (\text{III.1})$$

Où m est le nombre d'essais et n est le numéro de la caractéristique de qualité.

Étape 2 : Normalisation des données.

$$\bar{X}_{ij} = \frac{X_{ij} - \bar{X}_j}{S_j} \quad (\text{III.2})$$

Dans laquelle \bar{X}_j est la valeur moyenne de X_j et S_j est l'écart type de X_j . Ainsi la matrice standard est :

$$X = \begin{bmatrix} \bar{X}_{11} & \cdot & \cdot & \bar{X}_{1n} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \bar{X}_{m1} & \cdot & \cdot & \bar{X}_{mn} \end{bmatrix} \quad (\text{III.3})$$

Étape 3 : Matrice des coefficients de corrélation

$$X^O = \begin{bmatrix} r_{11} & \cdot & \cdot & r_{1n} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ r_{m1} & \cdot & \cdot & r_{mn} \end{bmatrix} \quad (\text{III.4})$$

Où

$$r_{jk} = \frac{\sum_{i=1}^n (X_{ij} - \bar{X}_j)(X_{ik} - \bar{X}_k)}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (X_{ij} - \bar{X}_j)^2 \sum_{i=1}^n (X_{ik} - \bar{X}_k)^2}} \quad (\text{III.5})$$

Dans lequel \bar{X}_j et \bar{X}_k sont les valeurs moyennes de X_j et X_k respectivement

Étape 4 : La détermination des valeurs propres et des vecteurs propres se fait dans l'équation suivante :

$$(R - \lambda_j)V_j = 0 \quad (\text{III.6})$$

Où, λ_j est les valeurs propres, $\sum_{j=1}^n \lambda_j = n$, $j=1,2,\dots,m$ et $V_j = (a_{j1}, a_{j2}, \dots, a_{jm})$ sont les vecteurs propres correspondant aux valeurs propres.

Étape 5 : Explication des variations.

$$b_j = \frac{\lambda_j}{\sum_{j=1}^n \lambda_j} \quad (\text{III.7})$$

Et

$$a_p = \frac{\sum_{j=1}^p \lambda_j}{\sum_{j=1}^n \lambda_j} \quad (\text{III.8})$$

Dans laquelle, b_j représente le taux de cotisation (CR) de la $j^{\text{ème}}$ valeur propre, et a_p représente le taux de cotisation cumulé (CCR) de la $p^{\text{ème}}$ valeur propre. Les vecteurs propres correspondent aux valeurs propres.

Étape 6: Données finales.

Les données finales sont formulées comme suit :

$$Y_{mj} = \sum_{i=1}^n X_m(i)V_{ij} \quad (\text{III.9})$$

Dans cette formulation, Y_{mj} représente la $j^{\text{ème}}$ donnée finale dérivée du vecteur propre V_{ij} des composantes principales de l'analyse. Enfin, les composantes principales (PC) sont classées en

fonction de leur contribution individuelle et cumulative à la variance totale. La première composante principale (PC1) présente la variance la plus élevée, et chaque composante principale est déterminée de manière à être orthogonale à la première, tout en maximisant la variance [23].

III.2.2 Méthodes prédictives

Les méthodes prédictives, sont conçues pour modéliser et prédire des relations complexes entre les variables. Elles apprennent à partir des données d'entraînement et font des prédictions sur de nouvelles données. Elles permettent de créer des modèles théoriques capables de prédire des résultats futurs sur la base des données d'apprentissage.

III.2.2.1 Réseau neuronal artificiel (RNA)

Le réseau de neurones artificiels (RNA) est un modèle informatique inspiré du fonctionnement des neurones biologiques, couramment utilisé dans divers domaines pour analyser et modéliser des systèmes complexes et non linéaires [26]. L'RNA joue un rôle d'intermédiaire entre les données d'entrée (x) et les résultats de sortie (y).

La structure typique d'un RNA est composée de plusieurs couches. La première couche, appelée couche d'entrée, reçoit les données d'entrée provenant de l'environnement extérieur à l'RNA. La dernière couche, connue sous le nom de couche de sortie, transmet les résultats finaux aux utilisateurs ou aux systèmes externes. Entre ces deux couches, il peut y avoir une ou plusieurs couches intermédiaires appelées couches cachées, qui agissent comme des transformateurs des données d'entrée [27].

Les couches cachées du réseau de neurones interagissent les unes avec les autres par des poids et des biais ajustables pendant le processus d'apprentissage. Ces ajustements visent à optimiser la capacité du réseau à apprendre des motifs complexes et à généraliser à partir des données d'entraînement.

La relation mathématique qui définit la façon dont les entrées sont transformées en sorties dans un RNA est définie par des équations spécifiques. Ces équations, ainsi que d'autres détails liés à l'architecture et aux paramètres du réseau, sont généralement présentés dans les références bibliographiques spécifiques citées, en l'occurrence les références [19],[28].

$$y = f\left(\sum_{i=1}^n w_i x_i + \theta\right) \quad (\text{III.10})$$

Où, x_i et y sont respectivement les entrées et les sorties, w_i le poids du modèle neuronal, θ est le biais et f est la fonction d'activation.

Le processus d'apprentissage est de trouver des valeurs de poids des neurones (w_i), qui minimisent une erreur entre y et la prédiction de y (y_{pred}).

Dans cette partie de thèse, nous avons utilisé un perceptron multicouche MLP comme architecture RNA, pour prédire l'enthalpie de formation (ΔH) [29].

Afin d'évaluer les performances du processus d'apprentissage, différents indices d'erreur ont été utilisés, une erreur quadratique moyenne (MSE) et un coefficient de détermination (R^2), les équations de calcul de ces paramètres sont données par :

$$\text{MSE} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (y_i - y_{i(\text{pred})})^2 \quad (\text{III.11})$$

$$R^2 = 1 - \left(\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - y_{i(\text{pred})})^2}{\sum_{i=1}^N (y_{i(\text{pred})})^2} \right) \quad (\text{III.12})$$

Où N est le nombre de modèles d'apprentissage, y_i est la sortie souhaitée et $y_{i(\text{pred})}$ est la sortie réseau prédite.

III.3 Résultats et discussions

III.3.1 Résultats de l'analyse en composantes principales (ACP)

Pour sélectionner, classifier et identifier les composés intermétalliques les plus propices à la stabilité des hydrures, une Analyse en Composantes Principales (ACP) a été mise en œuvre de manière approfondie. Cette analyse a été réalisée sur une base de données contenant environ 76 combinaisons différentes entre les éléments métalliques de transition A et B, ainsi que leurs descripteurs atomiques correspondants.

Les descripteurs atomiques incluent une série de paramètres cruciaux tels que le rayon atomique (R_A, R_B), l'électronégativité de Pauling (χ_A, χ_B), et la densité électronique atomique ($Z_A/R_A^3, Z_B/R_B^3$). Ces paramètres sont des indicateurs significatifs des interactions entre les éléments impliqués dans les composés intermétalliques.

Il convient de souligner que les valeurs de ces paramètres ont été soigneusement extraites de plusieurs références [21],[30]. Ces références ont été sélectionnées pour leur pertinence et leur autorité dans le domaine scientifique, assurant ainsi la qualité des données utilisées dans l'analyse.

L'objectif fondamental de cette analyse était de déterminer quelles combinaisons spécifiques d'éléments métalliques présentaient les caractéristiques les plus favorables pour la formation de composés intermétalliques stables, en particulier en ce qui concerne leurs propriétés hydrurées. Cette démarche visait à fournir des informations essentielles pour la conception et le développement de matériaux à haute performance dans divers domaines d'application, tels que le stockage d'énergie et la catalyse.

Le ratio de contribution (CR) et le ratio de contribution cumulée (RCC) de chaque composante principale (PC) par rapport à l'ensemble des données sont soigneusement représentés dans la **figure III.1**. Cette illustration permet de visualiser la répartition de la variance totale entre les différents axes du PC. Suivant cette figure on remarque que les deux premières PC (PC1 et PC2) englobent environ 82% de cette variance totale de notre base de donnée, dont 44 % et 38% sont expliqués par la première composante principale (PC1) et la deuxième composante principale (PC2) de la variance des ensembles de données, respectivement.

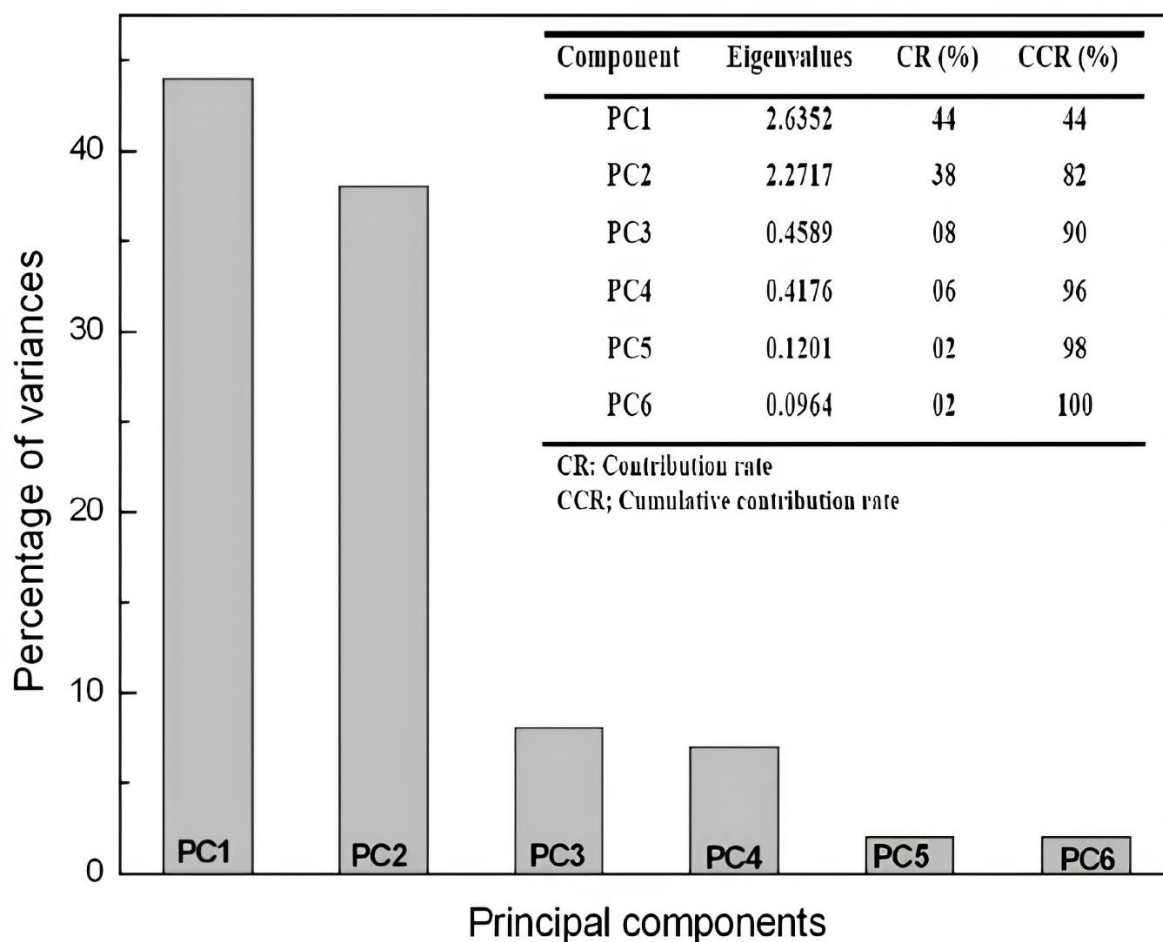


Figure III.1: Variance totale des résultats de l'ACP.

Les graphiques des deux premières PC, obtenus à partir de l'analyse en composantes principales (ACP) d'un ensemble de données comprenant les combinaisons (A-B) entre les éléments de métal de transition A et B, sont présentés de manière détaillée dans la **figure III.2 (a, b)**.

Ces graphiques permettent de visualiser la structure des données dans un espace réduit par les PC, mettant en évidence les relations entre les différentes combinaisons d'éléments.

Il est souligné que les propriétés ayant des valeurs PC similaires présentent généralement une forte corrélation, tandis que des valeurs PC opposées indiquent une corrélation inverse.

Pour évaluer plus précisément la corrélation entre les descripteurs, un graphique de chargement est fourni dans la **figure III.2 (a)**, ce graphique permet d'examiner l'impact de chaque paramètre sur la distribution des données et de détecter les relations entre les différents descripteurs.

Plus spécifiquement, il est relevé que PC2 capture la variation de plusieurs paramètres tels que le rayon atomique R_A , l'électronégativité de Pauling χ_B , la densité électronique atomique Z_B/R_B^3 , ainsi que $R_B, \chi_A, Z_A/R_A^3$. Cette observation permet de mieux comprendre la structure des données et les relations entre les différents descripteurs.

En outre, il est noté que la valeur du rayon atomique (R_A, R_B) est inversement corrélée à l'électronégativité de Pauling (χ_A, χ_B), respectivement.

Cette observation confirme que les éléments ayant un grand (petit) rayon atomique ont tendance à présenter une faible (haute) électronégativité de Pauling. Cette relation met en lumière des caractéristiques importantes des éléments métalliques de transition et de leur influence sur la formation des composés intermétalliques et de leurs hydrures.

Le graphe scores, qui illustre les deux premiers composants principaux (PC1 et PC2), est représenté graphiquement dans la **figure III.2 (b)** pour permettre une analyse visuelle. Une séparation nette entre deux groupes distincts est clairement observable, matérialisée par une séparation diagonale. Ainsi, l'ensemble des combinaisons (A-B) est séparé de manière distincte en deux groupes bien définis. (Les points et les cercles creux correspondent aux différentes combinaisons A-B).

En suivant les interprétations discutées, il est essentiel de noter que les groupes distincts de combinaisons (A-B) sont influencés de manière significative par des paramètres tels que le rayon atomique (R_A, R_B), l'électronégativité de Pauling (χ_A, χ_B), et la densité électronique atomique ($Z_A/R_A^3, Z_B/R_B^3$). Les combinaisons caractérisées par un grand rayon atomique R_A , une faible électronégativité de Pauling χ_A , et une faible densité électronique atomique Z_A/R_A^3 pour l'élément A, conjointement avec un petit rayon atomique R_B , une électronégativité de Pauling χ_B élevée, et une densité électronique atomique Z_B/R_B^3 élevée pour l'atome B, présentent un PC2 positif.

En revanche, les combinaisons A-B caractérisées par un petit rayon atomique R_A , une électronégativité de Pauling χ_A élevée, et une densité électronique atomique Z_A/R_A^3 élevée pour l'élément A, associées à un grand rayon atomique R_B , une faible électronégativité de Pauling χ_B , et une faible densité électronique atomique Z_B/R_B^3 pour l'atome B, affichent un PC2 négatif.

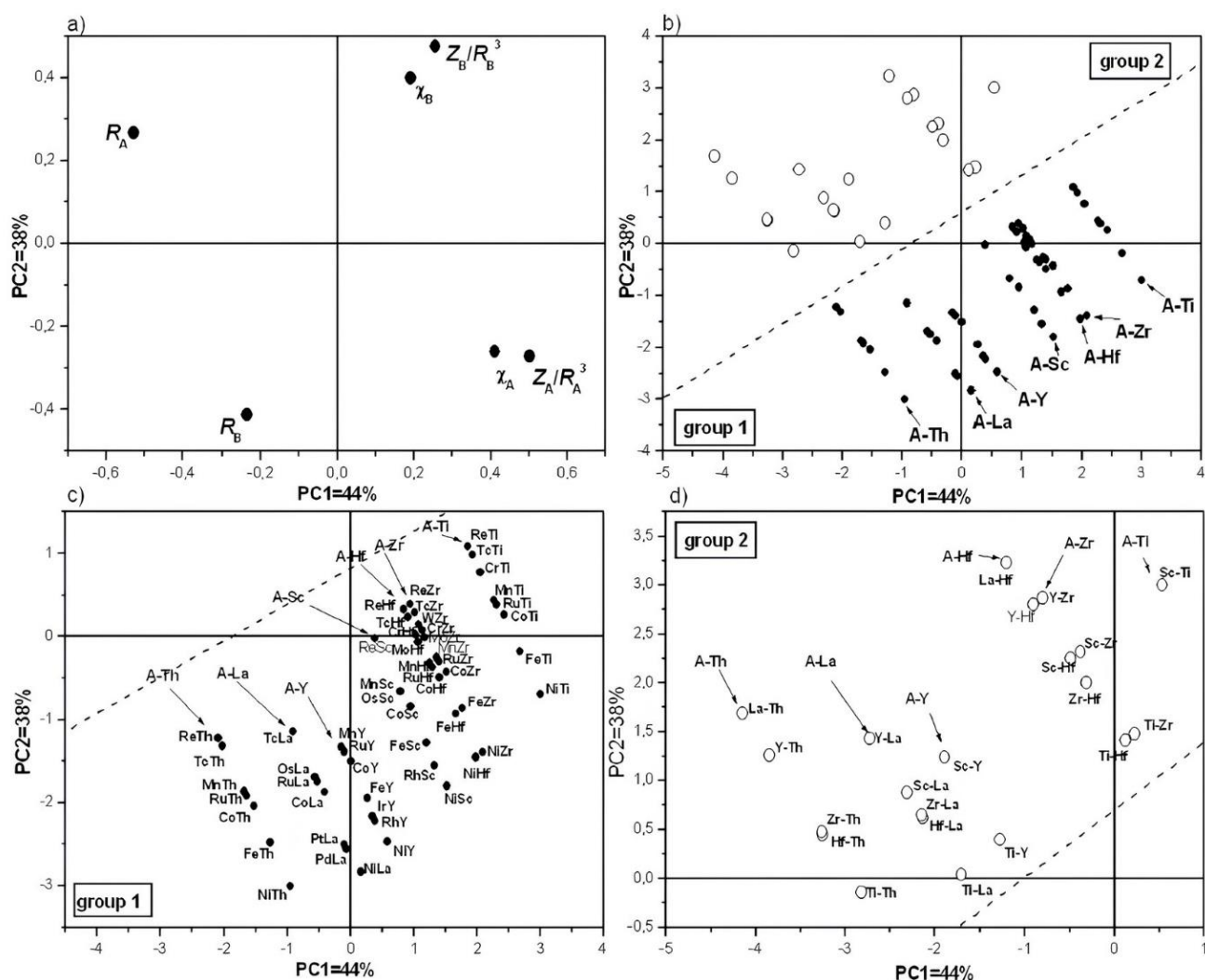


Figure III.2: Résultats de l'ACP, **a)** ACP loading plot, **b)** ACP score plot de 76 différentes combinaisons, **c)** ACP score plot de l'ACP pour 55 combinaisons, **d)** ACP score plot de l'ACP pour 21 combinaisons.

Dans l'analyse précédente, nous avons identifié une corrélation significative entre le regroupement des données et les paramètres atomiques de l'élément A. Pour approfondir notre compréhension de la distribution des groupes par rapport au deuxième axe de la composante principale (PC2), notre étude se concentre sur la variation entre les combinaisons A-B, notamment en ce qui concerne le rayon atomique (R_A), l'électronégativité de Pauling (χ_A), et la densité électronique atomique (Z_A/R_A^3) de l'élément A. Ainsi, nous avons élaboré un diagramme de score de projection ACP qui met en évidence l'élément A et ses paramètres atomiques (χ_A , Z_A/R_A^3 , et R_A) dans les différentes combinaisons A-B, présentées dans **la figure III. 3 (a, b, c, d)**, respectivement.

Par ailleurs, pour une visualisation plus détaillée, les groupes ont été représentés de manière distincte sur **la figure III.2 (c, d)**. Ce processus nous permet de mieux comprendre la distribution des données et leur relation avec les paramètres atomiques de l'élément A dans les combinaisons A-B.

Tout au long de **la figure III.2 (c)** et de **la figure III.3 (a, b, c, d)**, nous observons que pour diverses combinaisons A-B, l'élément A présente des valeurs de paramètres atomiques (χ_A , Z_A/R_A^3 et R_A) qui sont supérieures ou égales à 1,5; supérieures à 1,28 et inférieures à 1,46 Å°, respectivement. Une exception est notée pour Mn-B (où B=Ti, Zr, Hf, Sc, Y et Th), où Mn affiche un χ_A égal à 1,5.

Par ailleurs, dans **la figure III.2 (d)** et **la figure III. 3 (a, b, c, d)**, les valeurs de χ_A , Z_A/R_A^3 et R_A pour Sc-Ti, A-Zr (où A=Ti, Sc, Y), A-Hf (où A=Ti, Zr, Sc, Y, La), A-Y (où A=Ti, Sc), A-La (où A=Ti, Hf, Zr, Sc, Y) et A-Th (où A=Ti, Hf, Zr, Y, La) sont respectivement inférieures à 1,5, inférieures à 1,28 et supérieures à 1,46 Å°.

En se basant sur cette interprétation, les systèmes caractérisés par $\chi_A \geq 1.5$, $Z_A/R_A^3 > 1,28$ et $R_A < 1,46 \text{ Å}^\circ$ sont regroupés dans le groupe 1. En revanche, les systèmes présentant $\chi_A < 1,5$, $Z_A/R_A^3 < 1,28$ et $R_A > 1,46 \text{ Å}^\circ$ sont classés dans le groupe 2. En effet, d'après **la figure III.2 (b, c et d)**, parmi les 76 combinaisons, 55 sont répertoriées dans le groupe 1 tandis que 21 combinaisons sont classées dans le groupe 2.

Le paramètre thermodynamique central, ΔH , se révèle essentiel pour prévoir la stabilité des systèmes combinés. Lorsque $\Delta H < 0 \text{ kJ/mol H}_2$, le système est qualifié de stable, tandis que $\Delta H > 0 \text{ kJ/mol H}_2$ signale son instabilité. Afin de discerner les systèmes stables et instables parmi nos combinaisons examinées, nous confrontons la classification obtenue aux données expérimentales et aux valeurs théoriques de ΔH pour les composés intermétalliques signalés par Watson et al. [15], Griessen et al. [11], et Van Mal [16].

Parmi les 55 combinaisons du groupe 1, il a été constaté que 46 présentaient un ΔH négatif, indiquant que ces combinaisons sont stables vis-à-vis de leurs éléments constitutifs et génèrent un composé intermétallique.

Par conséquent, les composés stables et leurs composés intermétalliques correspondants sont explicitement énumérés dans **le tableau III.1**.

En outre, de ces combinaisons, 8 systèmes ont été classés dans le deuxième groupe, exhibant un ΔH positif ou nul, suggérant ainsi leur instabilité. Pour les combinaisons restantes, aucune valeur expérimentale ou théorique de ΔH pour les composés intermétalliques n'est répertoriée dans la littérature, limitant ainsi les possibilités de comparaison.

D'autre part, il est clairement visible dans **la figure III.2 (c)** que les alliages binaires reconnus pour leur promesse dans le stockage de l'hydrogène, tels que Fe-Ti, Ni-Ti, Co-Ti, Cr-Ti, Fe-Sc, Ni-Zr, Cr-Zr, Ni-La, Co-La, Ni-Y, Co-Y, Fe-Y, Ni-Th et Co-Th [7],[10],[16] et [31], se retrouvent dans le groupe 1 (**Voir le tableau III.1**).

Tableau III.1: Groupe 1 et groupe 2 pour différentes combinaisons (A-B).

Combinaisons	Groupe 1 ($\Delta H < 0$)	Inter. comp.	Groupe 2 ($\Delta H \geq 0$)	Combinaisons	Groupe 1 ($\Delta H < 0$)	Inter. comp.	Groupe 2 ($\Delta H \geq 0$)	
A-Ti	NiTi ^a	NiTi ^b	ScTi ^a	A-Sc	NiSc ^a	Ni ₂ Sc ^b		
	FeTi ^a	FeTi ^b			RhSc ^a			
	CoTi ^a	CoTi ^{b,c}			FeSc ^a	Fe ₂ Sc ^{b,f}		
	RuTi ^a				CoSc ^a	Co ₂ Sc ^b		
	MnTi ^a	Mn ₂ Ti ^b			OsSc ^a			
	CrTi ^a	Cr ₂ Ti ^b			ReSc ^a	Re ₂ Sc ^b		
	TcTi ^a				MnSc ^a			
	ReTi ^a	ReTi ^b						
A-Zr	NiZr ^a	NiZr ^{d,f}	ScZr ^a TiZr ^a YZr ^a	A-Y	NiY ^a	Ni ₅ Y ^b	ScY ^a TiY ^a	
	FeZr ^a	Fe ₂ Zr ^b			RhY ^a			
	CoZr ^a	CoZr ^c			IrY ^a			
	RuZr ^a				FeY ^a	Fe ₂ Y ^f		
	MnZr ^a	Mn ₂ Zr ^d			CoY ^a	Co ₅ Y ^b		
	MoZr ^a				RuY ^a	Ru ₂ Y ^b		
	CrZr ^a				MnY ^a			
	WZr ^a	W ₂ Zr ^b						
	TcZr ^a							
	ReZr ^a	Re ₂ Zr ^b						
A-Hf	NiHf ^a	NiHf ^b	YHf ^a TiHf ^a	A-La	NiLa ^a	Ni ₅ La ^{b,f}		
	FeHf ^a				CoLa ^a	Co ₅ La ^b		
	CoHf ^a	CoHf ^{b,c}			RuLa ^a	RuLa ^b		
	CrHf ^a	Cr ₂ Hf ^b				Pt ₅ La ^d		
	RuHf ^a							
	MnHf ^a	Mn ₂ Hf ^b			A-Th	NiTh ^e		NiTh ^e
	MoHf ^a	Mo ₂ Hf ^b				CoTh ^e		Co ₅ Th ^e
	TcHf ^a							Fe ₃ Th ₇ ^e
	ReHf ^a							

^a :Réf [15], ^b :Réf [10], ^c :Réf [32], ^d :Réf [33], ^e :Réf [16], ^f :Réf [31].

Les alliages Fe-Ti, Ni-Ti et Co-Ti adoptent une structure cubique (type CsCl), tandis que Ni-Zr, Fe-Y et Fe-Sc présentent respectivement une structure orthorhombique *Cmcm*, une structure cubique *C15 (Fd-3m)* et une structure hexagonale *C14 (P63/mmc)* [31],[34]. Ces alliages sont capables d'absorber l'hydrogène de manière réversible. Ils réagissent directement avec l'hydrogène pour former

des hydrures tels que FeTiH_x ($x=1$ et $1,6$), NiTiH_x ($x=1,0$ et $1,4$), $\text{CoTiH}_{1,5}$, NiZrH_x ($x=2$ et 3), Fe_2YH_x ($x=3,4$ et 5) et Fe_2ScH_2 , respectivement [10],[31]et [35].

De même, les alliages binaires NiLa et CoLa, avec une structure de type Cu_5Ca [7],[8], ont suscité un intérêt croissant ces dernières années en raison de leurs capacités élevées d'absorption/désorption d'hydrogène, de leurs performances cycliques satisfaisantes, de leur cinétique rapide et de leurs faibles pressions d'équilibre [7].

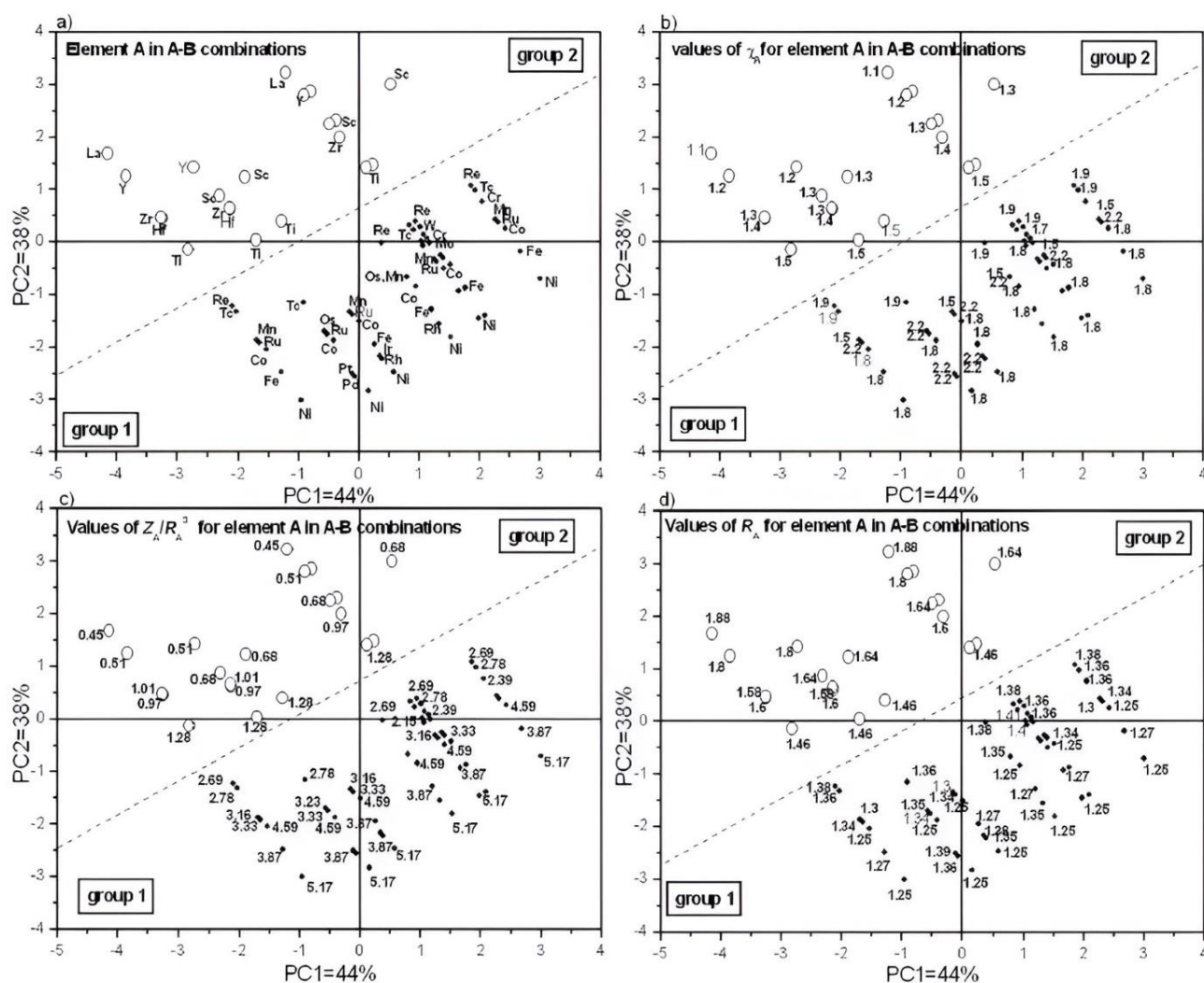


Figure III.3: Graphique de scores de l'ACP pour les paramètres atomiques de l'élément A dans les combinaisons A-B, **a)** les éléments A dans les systèmes A-B, **b)** la valeur de l'électronégativité de Pauling (χ_A), **c)** la valeur de la densité électronique atomique (Z_A/R_A^3), **d)** les valeurs du rayon atomique R_A .

Parmi les composés intermétalliques les plus scrutés, Ni_5La et Co_5La sont notables, générant respectivement les hydrures $\text{Ni}_5\text{LaH}_{6,7}$ et Co_5LaH_9 [10]. D'autres associations telles que Ni-Y, Co-Y, Cr-Ti, Cr-Zr, Fe-Y, Ni-Th et Co-Th engendrent leurs propres hydrures, à savoir Ni_3YH_4 , Co_3YH_4 , $\text{Cr}_2\text{TiH}_{1,2}$, $\text{Cr}_2\text{ZrH}_{3,8}$, $\text{Fe}_{23}\text{Y}_6\text{H}_{21,5}$ [10], $\text{Ni}_2\text{ThH}_{2,3}$ [36] et $\text{CoThH}_{4,2}$ [37].

De plus, les alliages binaires Pd-La, Pt-La, Fe-Th et Mn-Th manifestent une capacité à former des hydrures stables, dont Pd_5LaH_6 [16], $\text{Pt}_5\text{LaH}_{1.2}$ [10], $\text{Fe}_3\text{ThH}_{1.7}$ [16] et $\text{Mn}_{23}\text{Th}_5\text{H}_{24}$ [36] respectivement.

Ces 18 hydrures bien établies sont projetées à partir du graphique de score ACP et présentées dans la figure III.4.

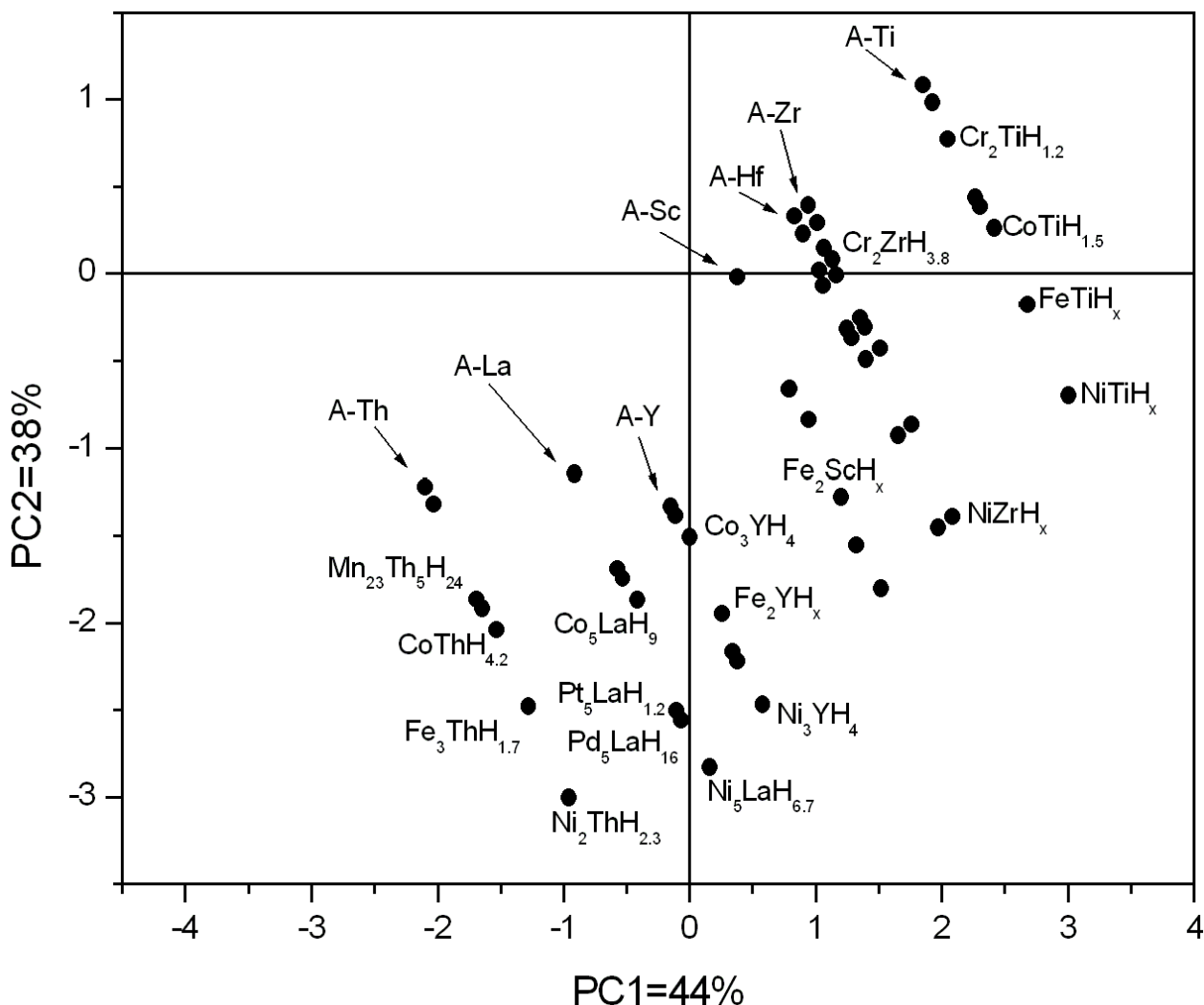


Figure III.4: Illustration de 18 hydrures bien connus dans le tracé des scores ACP.

En examinant la figure III.2 (c), on constate que 5 systèmes A-La (A = Os, Tc) et A-Th (A = Ru, Tc, Re) sont classés dans le groupe 1. En se basant sur l'analyse ACP précédente, il est très probable que les systèmes Os-La, Tc-La, Ru-Th, Tc-Th et Re-Th démontrent une stabilité favorable et ont la capacité de former les hydrures correspondants à partir de leurs alliages respectifs.

Les combinaisons obtenues font référence aux compositions spécifiques résultant de l'analyse des données, lesquelles peuvent être considérées comme les hydrures des composés intermétalliques prédits. Ces résultats fournissent une plateforme potentielle pour des investigations futures, qu'elles soient d'ordre expérimental ou théorique, dans le domaine des composés intermétalliques et de leurs

hydrures associés. En d'autres termes, ces combinaisons identifiées servent de point de départ pour des recherches ultérieures visant à explorer davantage les propriétés, les comportements et les applications potentielles de ces matériaux.

L'étude a examiné l'effet combiné des paramètres atomiques (χ_A , Z_A/R_A^3 et R_A) des éléments A sur la stabilité et les capacités de stockage de l'hydrogène pour environ 76 systèmes de combinaison A-B. Les résultats ont mis en évidence la présence de deux groupes distincts de combinaisons de systèmes formés et non formés.

Environ 72% des ensembles de données appartiennent au premier groupe, composé de 55 combinaisons AB présentant des paramètres atomiques spécifiques pour l'élément de transition A, à savoir $\chi_A \geq 1,5$, $Z_A/R_A^3 > 1,28$ et $R_A < 1,46 \text{ \AA}$. Parmi ces 55 systèmes (soit 72% du total), 46 combinaisons ont révélé une ΔH négative, indiquant leur propension à former des composés intermétalliques. Ces composés intermétalliques sont associés à 18 alliages binaires de stockage d'hydrogène bien établis et prometteurs.

Les conclusions issues de l'analyse basée sur la méthode de classification antérieure révèlent une relation significative entre la stabilité, la formabilité des hydrures de composés intermétalliques et des variables telles que le rayon atomique, l'électronégativité de Pauling et la densité électronique atomique. Cette corrélation souligne l'impact crucial de ces paramètres atomiques sur les propriétés thermodynamiques et la réactivité des systèmes étudiés.

En conséquence, dans la section subséquente de notre étude, nous avons approfondi ces résultats en développant une méthode prédictive plus élaborée. Notre approche repose sur l'utilisation d'un réseau de neurones artificiels (RNA), une technique d'apprentissage automatique sophistiquée, pour estimer les variations d'enthalpie (ΔH) associées aux hydrures ternaires. Cette méthodologie vise à fournir une meilleure compréhension des mécanismes sous-jacents régissant la formation et la stabilité des composés intermétalliques, tout en offrant des perspectives prometteuses pour la conception et la prédiction de nouveaux matériaux à des fins de stockage d'hydrogène.

III.3.2 Résultats du réseau de neurones artificiels (RNA)

Dans cette partie de l'étude, nous avons mis en œuvre une approche prédictive basée sur un réseau de neurones artificiels (RNA) afin d'estimer les variations d'enthalpie (ΔH) pour les hydrures ternaires. Pour construire notre base de données, nous avons compilé des données provenant de diverses sources de littérature, notamment des références [10],[38] et [39]. Cette base de données contient des informations sur 39 hydrures ternaires, comprenant des données sur les paramètres atomiques tels que les rayons atomiques (R_A, R_B), les électronégativités de Pauling (χ_A, χ_B), ainsi que les densités électroniques atomiques ($Z_A/R_A^3, Z_B/R_B^3$) pour les éléments A et B qui composent ces hydrures

ternaires, en plus des valeurs correspondantes de ΔH . Nous avons attribué les paramètres $R_A, R_B, \chi_A, \chi_B, Z_A / R_A^3, Z_B / R_B^3$ comme nœuds d'entrée, tandis que ΔH a été désigné comme nœud de sortie pour le réseau de neurones à propagation avant (MLP).

Pendant le processus d'apprentissage, nous avons normalisé toutes les entrées et sorties de nos ensembles de données pour les situer dans l'intervalle $[-0,5, +0,5]$, selon la relation suivante :

$$x_{\text{normalisé}} = \frac{(x - x_{\min})}{x_{\max} - x_{\min}} - 0.5 \quad (\text{III.13})$$

Où x représente la valeur d'origine dans la base de données, x_{\min} et x_{\max} sont respectivement la valeur minimale et maximale dans l'ensemble des données de la variable x , et $x_{\text{normalisé}}$ est la valeur normalisée. Pour déterminer un nombre approprié de couches cachées, de nœuds pour chaque couche cachée, ainsi que la fonction de transfert, plusieurs cycles de formation ont été réalisés. Le nombre optimal de couches cachées a été établi par une méthode empirique basée sur l'essai et l'erreur, avec l'erreur quadratique moyenne (MSE) employée comme critère d'évaluation de l'erreur. La configuration MLP (Perceptron Multicouche) retenue, qui a démontré une performance satisfaisante lors des phases de formation et de tests, comprend une couche cachée comptant 15 nœuds.

Par conséquent, un réseau de neurones artificiels (RNA) avec une architecture 6-15-1 (6 entrées, 15 neurones cachés et une sortie) a été utilisé pour la prédiction des variations d'enthalpie (ΔH).

La fonction de transfert utilisée entre la couche d'entrée et la couche cachée de l'RNA est la fonction sigmoïde tangente, tandis que la fonction d'activation entre la couche cachée et la sortie est une fonction linéaire (pureline).

L'architecture détaillée du réseau de neurones artificiels est représentée dans **la figure III.5**.

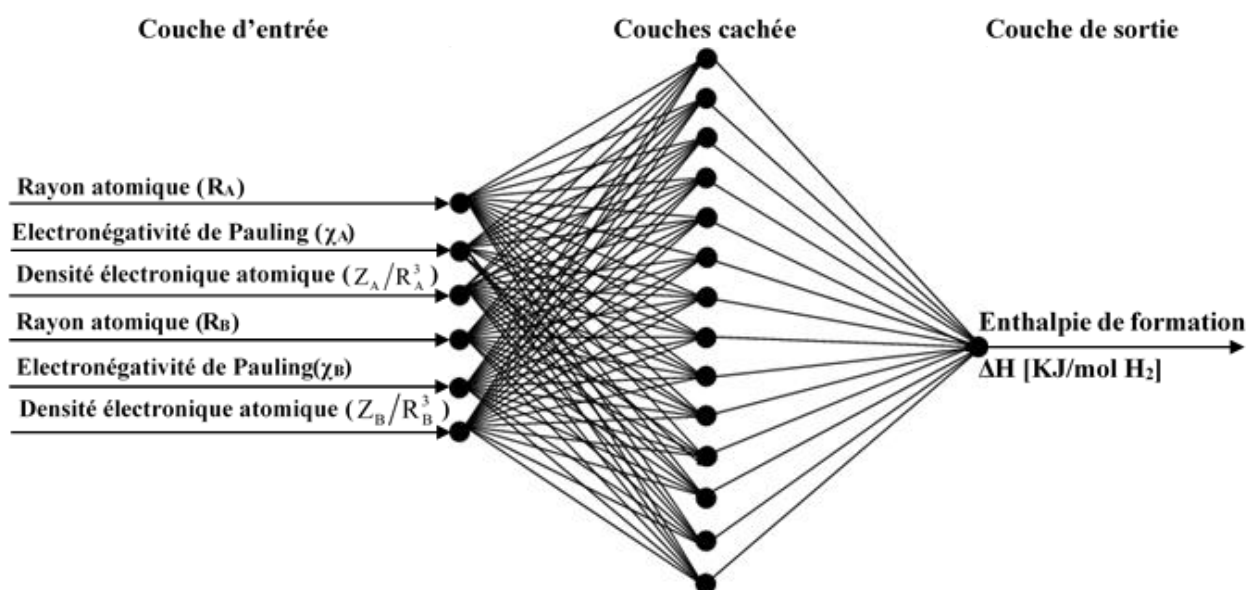


Figure III.5: Le modèle RNA (6-15-1) pour prédire l'enthalpie de formation.

Après les phases d'apprentissage et de test, les performances de l'RNA sont évaluées. Le processus d'apprentissage du réseau de neurones artificiels est visualisé sur **la figure III.6**.

Cette illustration met en lumière une diminution de l'erreur quadratique moyenne (MSE) à mesure que le nombre d'itérations augmente. La courbe démontre que la convergence est atteinte avec un MSE de 5.651×10^{-4} après 15000 périodes d'apprentissage.

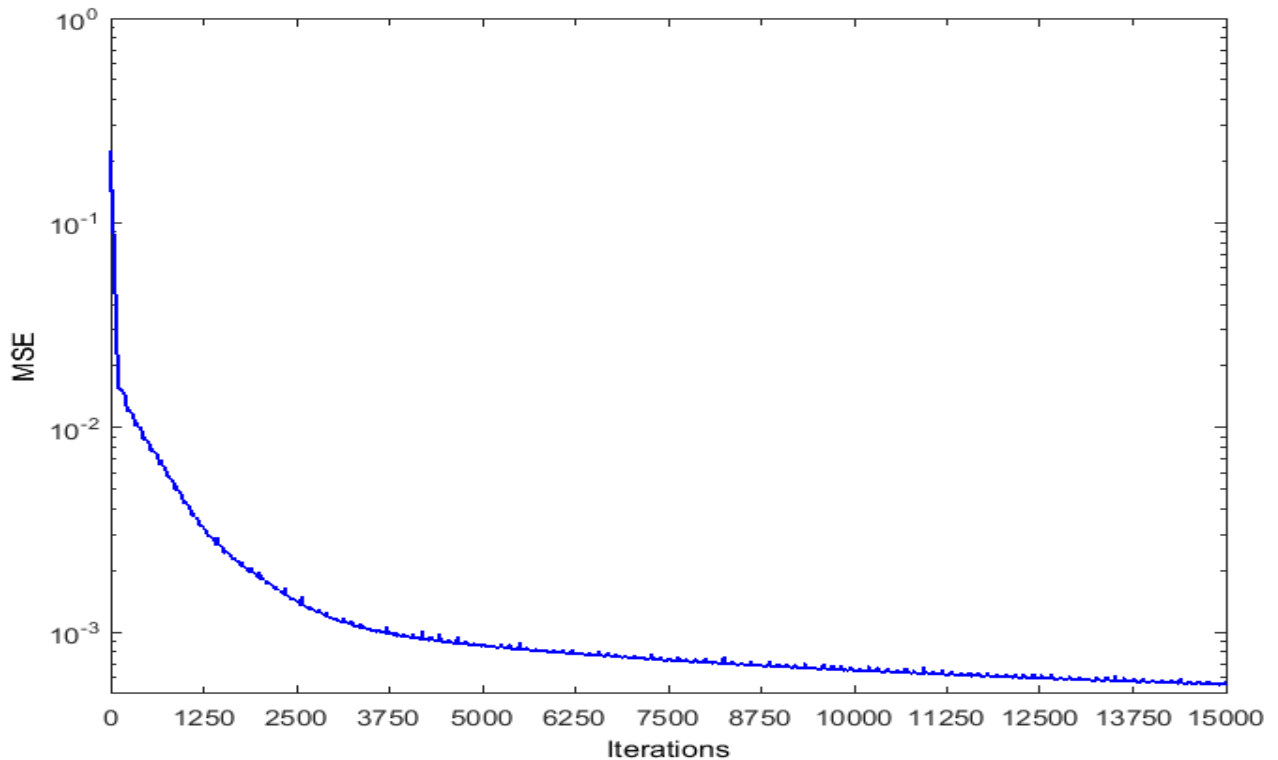


Figure III.6: Entraînement du modèle de réseau de neurones artificiels pour l'enthalpie de formation.

L'évaluation des performances du modèle RNA est présentée dans **la figure III.7**. On constate que le coefficient de détermination (R^2) est de 0,985, ce qui est proche de 1. Cette valeur indique une bonne concordance entre les valeurs de notre base de données et les valeurs prédites de ΔH pour les hydrures ternaires, démontrant ainsi une certaine fiabilité du modèle utilisé.

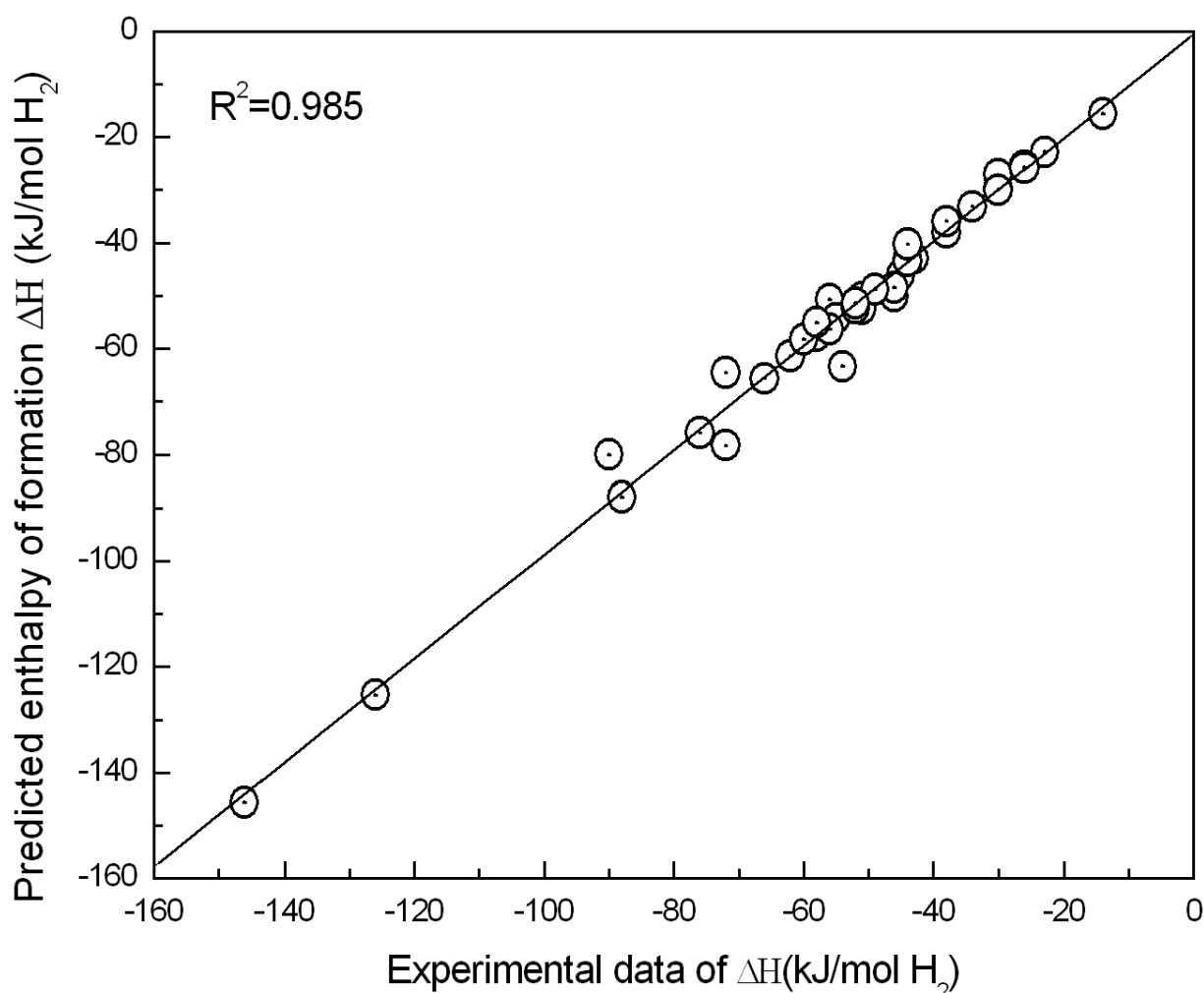


Figure III.7: Prédiction du réseau de neurones artificiels comparée aux données expérimentales pour l'enthalpie de formation.

Les estimations de l'enthalpie de formation (ΔH), ainsi que les valeurs expérimentales et théoriques correspondantes, sont minutieusement exposées dans **le tableau III.2**. L'erreur relative, déterminée par le rapport de la différence absolue entre la valeur de ΔH expérimentale et celle prédite par notre modèle d'RNA, et la valeur expérimentale, est évaluée de manière exhaustive, à l'exception du cas particulier de Cu_5NdH_3 , où l'erreur relative est calculée par rapport à la valeur théorique obtenue par Herbst [10]. Cette analyse couvre l'ensemble des données recueillies.

À partir de ce tableau, l'erreur relative médiane de nos prédictions est de 0.0388, ce qui signifie que la moitié des prédictions ont une erreur relative inférieure à 3.88 %. Il existe sept hydrures ternaires dont l'erreur relative de prédiction est censée être meilleure à 08 %, à savoir 77 % des prédictions ont une erreur relative inférieure à 08 %. Seuls deux hydrures ternaires, $\text{Co}_2\text{GdH}_{4.5}$ et Ni_5CeH_6 , présentent une légère augmentation de l'erreur relative, atteignant légèrement plus de 14 %. Toutefois, il est à noter que dans l'ensemble, les valeurs prédites de ΔH , sont en bonne concordance avec les données expérimentales trouvées dans [38],[39].

Suite aux résultats obtenus et qui sont en bonne concordance avec ceux des valeurs expérimentales avec un taux d'erreur faible, on peut dire que le modèle choisi du réseau de neurones avec une architecture (6-15-1) est une structure robuste, capable de prédire avec précision les variations d'enthalpie (ΔH) en fonction du rayon atomique, de l'électronégativité de Pauling et de la densité électronique atomique.

Tableau III.2: Comparaison des valeurs prédites et expérimentales de ΔH (kJ/mol H₂) pour les hydrures ternaires.

système	Exp.	Autre	RNA	Err Rel.	système	Exp.	Autre	RNA	Err Rel.
Ni ₃ CaH _{4.5} ^a	-58 ^b	-62 ^a	-57	0.017	Ni ₂ CeH _{3.9} ^a	-72 ^b	-62 ^a	-78	0.083
Ni ₅ CaH _{4.5} ^a	-38 ^b	-50 ^a	-38	0	Ni ₃ CeH _{4.2} ^a	-44 ^b	-32 ^a	-40	0.091
Fe ₂ ScH _{3.2} ^a	-30 ^b	-89 ^a	-29	0.033	Ni ₅ CeH ₆ ^a	-14 ^b	-15 ^a	-16	0.143
Cr ₂ TiH _{3.2} ^a	-23 ^b	-78 ^a	-22	0.043	Cu ₅ NdH ₃ ^a		-51 ^a	-51	0
FeTiH _{1.6} ^a	-34 ^b	-86 ^a	-33	0.029	Ni ₅ Eu H _{5.5} ^a	-26 ^b	-51 ^a	-25	0.038
CoTiH _{1.5} ^a	-62 ^b	-71 ^a	-61	0.016	Gd ₂ MnH ₃ ^a	-88 ^c	-138 ^a	-88	0
CuTiH ^a	-76 ^b	-114 ^a	-75	0.013	GdFe ₃ H _{3.2} ^a	-51 ^c	-92 ^a	-52	0.020
Co ₃ YH ₄ ^a	-56 ^c	-47 ^a	-51	0.089	Co ₂ GdH _{4.5} ^a	-54 ^b	-63 ^a	-63	0.167
Ni ₃ YH ₄ ^a	-46 ^b	-28 ^a	-51	0.109	Co ₃ GdH ₅ ^a	-52 ^c	-42 ^a	-52	0
Mn ₂ ZrH _{3.6} ^a	-44 ^b	-103 ^a	-43	0.023	Co ₅ GdH _{2.2} ^a	-30 ^b	-1 ^a	-30	0
NiZrH _{2.8} ^a	-66 ^b	-78 ^a	-66	0	Ni ₂ GdH _{4.1} ^a	-90 ^c	-56 ^a	-80	0.111
Co ₅ LaH ₉ ^a	-45 ^c	-18 ^a	-46	0.022	Ni ₅ GdH _{2.9} ^a	-26 ^b	+12 ^a	-26	0
NiLaH ₄ ^a	-126 ^b	-87 ^c	-125	0.008	GdRu ₂ H _{3.7} ^a	-60 ^c	-51 ^a	-58	0.033
Ni ₂ LaH _{4.6} ^a	-55 ^c	-56 ^a	-54	0.018	Gd ₂ RhH _{3.3} ^a	-49 ^c	-33 ^a	-49	0
Ni ₅ LaH _{6.7} ^a	-30 ^c	-16 ^a	-27	0.100	DyRu ₂ H _{3.1} ^a	-56 ^b	-54 ^a	-56	0
Cu ₅ LaH _{3.72} ^a	-43 ^a	-59 ^a	-43	0	Fe ₂ ErH ₄ ^a	-58 ^c	-88 ^a	-55	0.052
Rh ₂ LaH _{4.9} ^a	-44 ^c	-26 ^a	-43	0.023	NiYbH _{2.7} ^a	-146 ^b	-126 ^a	-145	0.007
Co ₂ CeH _{4.1} ^a	-72 ^b	-74 ^a	-64	0.111	Ni ₂ YbH _{3.1} ^a	-52 ^b	-93 ^a	-51	0.019
Co ₃ CeH _{3.8} ^a	-46 ^b	-51 ^a	-48	0.043	Ni ₅ YbH ₃ ^a	-26 ^b	-48 ^c	-26	0
Co ₅ CeH ₃ ^a	-38 ^b	-22 ^a	-36	0.053					

^a : Réf [10], ^b : Réf [39], ^c : Réf [38].

III.4 Conclusion

Grâce à cette étude, deux approches de datamining ont été employées, à savoir l'Analyse en Composantes Principales (ACP) et le Réseau de Neurones Artificiels (RNA). L'ACP a été utilisée pour classer, sélectionner et identifier environ 76 combinaisons potentielles entre les éléments de transition A et B (B = Ti, Zr, Sc, Hf, Y, La et Th), tandis que l'RNA a été utilisé afin de prédire l'enthalpie de formation (ΔH) pour les hydrures ternaires. Les résultats de l'ACP ont révélé que les différentes combinaisons (AB) sont considérablement influencées par le rayon atomique (R_A), l'électronégativité de Pauling (χ_A) et la densité électronique atomique (Z_A / R_A^3) pour l'élément A. La distinction entre les deux groupes a clairement indiqué une séparation nette entre les éléments de métal de transition combinés A et B.

Sur les 76 combinaisons examinées, 55 (72 %) ont été regroupées dans le groupe 1 avec $\chi_A \geq 1,5$, $Z_A / R_A^3 > 1,28$ et $R_A < 1,46 \text{ \AA}$, tandis que le reste des combinaisons de systèmes (A-B) a été classé dans le groupe 2. Parmi ces 55 systèmes, 46 combinaisons différentes ont été identifiées avec un ΔH négatif, englobant des composés intermétalliques bien établis issus d'alliages de stockage d'hydrogène prometteurs.

Concernant les systèmes Os-La, Tc-La, Ru-Th, Tc-Th et Re-Th classifiés dans le cluster 1, l'analyse ACP a indiqué que ces systèmes sont susceptibles de former les hydrures correspondants en fonction de leur type d'alliages. Par ailleurs, une méthode prédictive basée sur un Réseau Neuronal Artificiel (RNA) a été employée pour estimer les variations d'enthalpie (ΔH) des hydrures ternaires. Les faibles erreurs relatives obtenues entre les données expérimentales et les valeurs prédites de ΔH , ainsi que le coefficient de détermination R^2 élevé (0,985), témoignent des performances remarquables du modèle RNA élaboré.

En somme, les résultats probants issus de l'ACP pour la sélection, la classification et l'identification de composés intermétalliques propices à la stabilité des hydrures, ainsi que la précision satisfaisante des prédictions du modèle RNA pour ΔH , soulignent le potentiel puissant de l'application des techniques de datamining à la science des matériaux.

Références chapitre III

- [1] G. S. Priyanga, A. T. A. Meenaatci, R. R. Palanichamy, and K. Iyakutti, “Structural, electronic and elastic properties of alkali hydrides (MH: M= Li, Na, K, Rb, Cs): Ab initio study,” *Comput. Mater. Sci.*, vol. 84, pp. 206–216, 2014.
- [2] L. George, R. Hrubiak, K. Rajan, and S. K. Saxena, “Principal component analysis on properties of binary and ternary hydrides and a comparison of metal versus metal hydride properties,” *J. Alloys Compd.*, vol. 478, no. 1–2, pp. 731–735, 2009.
- [3] M. Bououdina, D. Grant, and G. Walker, “Review on hydrogen absorbing materials—structure, microstructure, and thermodynamic properties,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 31, no. 2, pp. 177–182, 2006.
- [4] B. Sakintuna, F. Lamari-Darkrim, and M. Hirscher, “Metal hydride materials for solid hydrogen storage: a review,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 9, pp. 1121–1140, 2007.
- [5] A. Gasiorowski, W. Iwasieczko, D. Skoryna, H. Drulis, and M. Jurczyk, “Hydriding properties of nanocrystalline Mg₂-xMxNi alloys synthesized by mechanical alloying (M= Mn, Al),” *J. Alloys Compd.*, vol. 364, no. 1–2, pp. 283–288, 2004.
- [6] K. Benyelloul, Y. Bouhadda, M. Bououdina, H. I. Faraoun, H. Aourag, and L. Seddik, “The effect of hydrogen on the mechanical properties of FeTi for hydrogen storage applications,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 24, pp. 12667–12675, 2014.
- [7] N. A. A. Rusman and M. Dahari, “A review on the current progress of metal hydrides material for solid-state hydrogen storage applications,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 28, pp. 12108–12126, 2016.
- [8] M. Okada, T. Kuriwa, A. Kamegawa, and H. Takamura, “Role of intermetallics in hydrogen storage materials,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 329, pp. 305–312, 2002.
- [9] J. Wang, W. Zhang, M. A. Nardi, and Z. Li, “HIV-1 Tat-induced platelet activation and release of CD154 contribute to HIV-1-associated autoimmune thrombocytopenia,” *J. Thromb. Haemost.*, vol. 9, no. 3, pp. 562–573, 2011.
- [10] J. F. Herbst, “On extending Miedema’s model to predict hydrogen content in binary and ternary hydrides,” *J. Alloys Compd.*, vol. 337, no. 1–2, pp. 99–107, 2002.
- [11] R. Griessen, A. Driessen, and D. G. De Groot, “Search for new metal-hydrogen systems for energy storage,” *J. Less Common Met.*, vol. 103, no. 2, pp. 235–244, 1984.
- [12] P. Matysik, T. Czujko, and R. A. Varin, “The application of Pettifor structure maps to binary metal hydrides,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 1, pp. 398–405, 2014.
- [13] F. R. de Boer, R. Boom, W. C. M. Mattens, A. R. Miedema, and A. K. Niessen, “FR de Boer and DG Pettifor (Eds.), Cohesion and structure Vol. 1.” North-Holland, Amsterdam, 1988.

- [14] A. Klaveness, H. Fjellvåg, A. Kjekshus, P. Ravindran, and O. Swang, “A semi-empirical approach to accurate standard enthalpies of formation for solid hydrides,” *J. Alloys Compd.*, vol. 469, no. 1–2, pp. 617–622, 2009.
- [15] R. E. Watson and L. H. Bennett, “Optimized prediction for heats of formation of transition metal alloys,” *Calphad*, vol. 5, no. 1, pp. 25–40, 1981.
- [16] H. H. Van Mal, “Philips Res. Repts.” Suppl., No. I, 1976.
- [17] N. Kagami, R. Iwamoto, and T. Tani, “Application of datamining method (ID3) to data analysis for ultra deep hydrodesulfurization of straight-run light gas oil—determination of effective factor of the feed properties to reaction rate of HDS,” *Fuel*, vol. 84, no. 2–3, pp. 279–285, 2005.
- [18] K. Benyelloul, L. Seddik, Y. Bouhadda, M. Bououdina, N. Fenineche, H. Aourag, B. Bouhafs. “A datamining approach to predict the formation enthalpy for rare-earth dihydrides REH₂ (RE= Ce, Pr, Dy),” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 26, pp. 11254–11263, 2016.
- [19] K. Benyelloul and H. Aourag, “Elastic constants of austenitic stainless steel: Investigation by the first-principles calculations and the artificial neural network approach,” *Comput. Mater. Sci.*, vol. 67, pp. 353–358, 2013.
- [20] K. Benyelloul and H. Aourag, “Bulk modulus prediction of austenitic stainless steel using a hybrid GA–ANN as a data mining tools,” *Comput. Mater. Sci.*, vol. 77, pp. 330–334, 2013.
- [21] J. Guo, W. Wei, and S. Ma, “PLS method applied to regularities of formability of hydrides of binary transition metal alloys,” *J. Alloys Compd.*, vol. 372, no. 1–2, pp. 136–140, 2004.
- [22] J.-S. Shih, Y.-F. Tzeng, and J.-B. Yang, “Principal component analysis for multiple quality characteristics optimization of metal inert gas welding aluminum foam plate,” *Mater. Des.*, vol. 32, no. 3, pp. 1253–1261, 2011.
- [23] F. Gu, P. Hall, N. J. Miles, Q. Ding, and T. Wu, “Improvement of mechanical properties of recycled plastic blends via optimizing processing parameters using the Taguchi method and principal component analysis,” *Mater. Des.*, vol. 62, pp. 189–198, 2014.
- [24] C. Wang, M. Wen, L. Bai, and T. Zhang, “Auto-classification for confocal back-scattering micro-spectrum at single-cell scale using principal component analysis,” *Optik (Stuttg.)*, vol. 127, no. 3, pp. 1007–1010, 2016.
- [25] C.-P. Fung and P.-C. Kang, “Multi-response optimization in friction properties of PBT composites using Taguchi method and principle component analysis,” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 170, no. 3, pp. 602–610, 2005.
- [26] D. Tumac, “Artificial neural network application to predict the sawability performance of large diameter circular saws,” *Measurement*, vol. 80, pp. 12–20, 2016.
- [27] G. C. D. Morgan, “Handbook of Materials Modeling. Netherland.” Springer, 2005.

- [28] N. Haghdadi, A. Zarei-Hanzaki, A. R. Khalesian, and H. R. Abedi, “Artificial neural network modeling to predict the hot deformation behavior of an A356 aluminum alloy,” *Mater. Des.*, vol. 49, pp. 386–391, 2013.
- [29] J. L. R. Dias and N. Silvestre, “A neural network based closed-form solution for the distortional buckling of elliptical tubes,” *Eng. Struct.*, vol. 33, no. 6, pp. 2015–2024, 2011.
- [30] A. S. L.-T. Properties, “Springer-Verlag (1981). 14 C. Kittel,” *Introd. to Solid State Phys.*, 1996.
- [31] S. F. Matar, “Intermetallic hydrides: a review with ab initio aspects,” *Prog. Solid State Chem.*, vol. 38, no. 1–4, pp. 1–37, 2010.
- [32] N. Acharya, B. Fatima, S. S. Chouhan, and S. P. Sanyal, “Ab-initio study of structural, electronic and elastic properties of cobalt intermetallic compounds,” *Comput. Mater. Sci.*, vol. 98, pp. 226–233, 2015.
- [33] M. Hirscher, “Handbook of hydrogen storage,” *Top. Appl. Phys.*, vol. 12, 2010.
- [34] J. L. Soubeyroux, D. Fruchart, G. Lorthioir, P. Ochin, and D. Colin, “Structural study of the hydrides NiTiH_x (x= 1.0 and 1.4),” *J. Alloys Compd.*, vol. 196, no. 1–2, pp. 127–132, 1993.
- [35] KD Ćirić, A Kocjan, A Gradišek, VJ Koteski, AM Kalijadis, VN Ivanovski, ZV Laušević. “A study on crystal structure, bonding and hydriding properties of Ti–Fe–Ni intermetallics—Behind substitution of iron by nickel,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 10, pp. 8408–8417, 2012.
- [36] H. W. Newkirk, “Literature survey of metallic ternary and quaternary hydrides,” 1972.
- [37] W. L. Korst, *Observations on the Thorium-hydrogen and Cobalt-thorium-hydrogen Systems*. Atomics International, 1962.
- [38] K. H. J. B. T.-H. on the P. and C. of R. E. Buschow, “Chapter 47 Hydrogen absorption in intermetallic compounds,” vol. 6, Elsevier, 1984, pp. 1–111. doi: [https://doi.org/10.1016/S0168-1273\(84\)06004-9](https://doi.org/10.1016/S0168-1273(84)06004-9).
- [39] R. Griessen and T. Riesterer, “Heat of formation models,” *Hydrog. Intermet. Compd. I Electron. Thermodyn. Crystallogr. Prop. Prep.*, pp. 219–284, 2005.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'analyse des propriétés de l'hydrogène et les méthodes de production ainsi que son stockage souligne son rôle clé dans la transition énergétique vers des sources durables. Son utilisation étendue offre une alternative aux combustibles fossiles, favorisant un avenir énergétique respectueux de l'environnement.

Les recherches menées dans ce domaine mettent en lumière les vastes possibilités offertes par l'hydrogène en tant que vecteur énergétique propre et polyvalent.

La connaissance des propriétés de l'hydrogène est cruciale pour concevoir des méthodes de production et de stockage efficaces. Les techniques telles que l'électrolyse de l'eau et le reformage du gaz naturel offrent diverses approches pour obtenir de l'hydrogène à partir de différentes sources.

Parallèlement, les avancées dans les techniques de stockage de l'hydrogène, qu'il s'agisse du stockage sous forme gazeuse, liquide ou solide, sont essentielles pour garantir une disponibilité constante de cet élément précieux pour une utilisation dans divers secteurs, tels que les transports, l'industrie et la production d'énergie.

Notre étude met en lumière l'importance des méthodes de calcul telles que l'analyse en composantes principales (ACP) et les réseaux de neurones artificiels (RNA) qui entre dans les méthodes dites d'exploitation de données (Datamining) dans l'analyse des données pour le stockage d'hydrogène à l'état solide, notamment dans les hydrures métalliques. Ces approches jouent un rôle crucial dans la modélisation et la prédiction des propriétés des matériaux, essentielles pour concevoir des systèmes de stockage efficaces et sûrs pour l'hydrogène. L'ACP permet de classifier, de réduire la dimensionnalité des données en identifiant les composantes principales qui capturent le maximum de variance dans l'ensemble des données, incluant des variables telles que la température, la pression et les propriétés structurales. Les RNA, quant à eux, offrent une approche puissante pour modéliser des relations complexes entre les entrées et les sorties des systèmes de stockage d'hydrogène, en capturant des relations non linéaires entre les paramètres de stockage et en prédisant avec précision les performances des matériaux d'hydrures métalliques.

En combinant ces deux méthodes de calcul, il est possible de développer des modèles de prédiction robustes pour évaluer les performances des matériaux d'hydrures métalliques en termes de capacité d'absorption d'hydrogène, de cinétique de réaction et de stabilité thermodynamique. Ces modèles sont essentiels pour orienter la conception et l'optimisation des systèmes de stockage d'hydrogène à l'état solide, contribuant ainsi à l'avancement des technologies de stockage d'énergie propre et renouvelable.

L'application de l'ACP et des RNA dans le contexte du stockage d'hydrogène à l'état solide représente une approche prometteuse pour répondre aux défis liés à la conception de matériaux de stockage efficaces et sûrs. Ces méthodes de calcul permettent de mieux comprendre et prédire le comportement des hydrures métalliques, ouvrant ainsi la voie à de nouvelles avancées dans le domaine du stockage d'hydrogène.

Les résultats obtenus par l'analyse en composantes principales (ACP) ont mis en évidence l'influence significative du rayon atomique (R), de l'électronégativité de Pauling (χ) et de la densité électronique atomique (Z/R) sur les différentes combinaisons (AB) impliquant l'élément A. Une nette séparation entre les éléments de métal de transition combinés A et B a été observée, distinguant clairement deux groupes.

Parmi les 76 combinaisons étudiées, 55 (72 %) ont été regroupées dans le groupe 1 caractérisé par des valeurs spécifiques de rayon atomique (R), de l'électronégativité de Pauling (χ) et de la densité électronique atomique (Z/R), tandis que les autres combinaisons ont été classées dans le groupe 2. Le groupe 1 incluait 46 combinaisons avec un ΔH négatif, représentant des composés intermétalliques issus d'alliages prometteurs de stockage d'hydrogène.

Les résultats convaincants obtenus à partir de l'ACP pour le tri, le classement et la reconnaissance de composés intermétalliques favorables à la stabilité des hydrures, ainsi que la précision adéquate des projections du modèle RNA pour l'enthalpie de formation des hydrures ΔH , mettent en évidence la grande efficacité de l'utilisation des méthodes de fouille de données dans le domaine de la science des matériaux.

Annexe

Annexe : Base de données des calculs des combinaisons A-B [1],[2].

A	B	R_A	χ_A	Z_A / R_A^3	R_B	χ_B	Z_B / R_B^3
Cr	Ti	1,36	1,6	2,39	1,46	1,5	1,28
Cr	Zr	1,36	1,6	2,39	1,6	1,4	0,97
Cr	Hf	1,36	1,6	2,39	1,58	1,3	1,01
Co	Y	1,25	1,8	4,59	1,8	1,2	0,51
Co	La	1,25	1,8	4,59	1,88	1,1	0,45
Co	Ti	1,25	1,8	4,59	1,46	1,5	1,28
Co	Zr	1,25	1,8	4,59	1,6	1,4	0,97
Co	Hf	1,25	1,8	4,59	1,58	1,3	1,01
Co	Sc	1,25	1,8	4,59	1,64	1,3	0,68
Co	Th	1,25	1,8	4,59	1,8	1,1	0,52
Fe	Ti	1,27	1,8	3,87	1,46	1,5	1,28
Fe	Zr	1,27	1,8	3,87	1,6	1,4	0,97
Fe	Hf	1,27	1,8	3,87	1,58	1,3	1,01
Fe	Th	1,27	1,8	3,87	1,8	1,1	0,52
Fe	Sc	1,27	1,8	3,87	1,64	1,3	0,68
Fe	Y	1,27	1,8	3,87	1,8	1,2	0,51
Hf	Th	1,58	1,3	1,01	1,8	1,1	0,52
Hf	La	1,58	1,3	1,01	1,88	1,1	0,45
Ir	Y	1,36	2,2	3,6	1,8	1,2	0,51
La	Hf	1,88	1,1	0,45	1,58	1,3	1,01
La	Th	1,88	1,1	0,45	1,8	1,1	0,52
Mo	Zr	1,4	1,8	2,19	1,6	1,4	0,97
Mo	Hf	1,4	1,8	2,19	1,58	1,3	1,01
Mn	Sc	1,3	1,5	3,16	1,64	1,3	0,68
Mn	Y	1,3	1,5	3,16	1,8	1,2	0,51
Mn	Ti	1,3	1,5	3,16	1,46	1,5	1,28
Mn	Zr	1,3	1,5	3,16	1,6	1,4	0,97
Mn	Hf	1,3	1,5	3,16	1,58	1,3	1,01
Mn	Th	1,3	1,5	3,16	1,8	1,1	0,52
Ni	La	1,25	1,8	5,17	1,88	1,1	0,45

Ni	Ti	1,25	1,8	5,17	1,46	1,5	1,28
Ni	Zr	1,25	1,8	5,17	1,6	1,4	0,97
Ni	Hf	1,25	1,8	5,17	1,58	1,3	1,01
Ni	Th	1,25	1,8	5,17	1,8	1,1	0,52
Ni	Sc	1,25	1,8	5,17	1,64	1,3	0,68
Ni	Y	1,25	1,8	5,17	1,8	1,2	0,51
Os	La	1,35	2,2	3,23	1,88	1,1	0,45
Os	Sc	1,35	2,2	3,23	1,64	1,3	0,68
Pd	La	1,38	2,2	3,84	1,88	1,1	0,45
Pt	La	1,39	2,2	3,75	1,88	1,1	0,45
Re	Ti	1,38	1,9	2,69	1,46	1,5	1,28
Re	Zr	1,38	1,9	2,69	1,6	1,4	0,97
Re	Hf	1,38	1,9	2,69	1,58	1,3	1,01
Re	Th	1,38	1,9	2,69	1,8	1,1	0,52
Re	Sc	1,38	1,9	2,69	1,64	1,3	0,68
Ru	Zr	1,34	2,2	3,33	1,6	1,4	0,97
Ru	Hf	1,34	2,2	3,33	1,58	1,3	1,01
Ru	Th	1,34	2,2	3,33	1,8	1,1	0,52
Ru	Y	1,34	2,2	3,33	1,8	1,2	0,51
Ru	La	1,34	2,2	3,33	1,88	1,1	0,45
Ru	Ti	1,34	2,2	3,33	1,46	1,5	1,28
Rh	Sc	1,35	2,2	3,7	1,64	1,3	0,68
Rh	Y	1,35	2,2	3,7	1,8	1,2	0,51
Sc	Y	1,64	1,3	0,68	1,8	1,2	0,51
Sc	La	1,64	1,3	0,68	1,88	1,1	0,45
Sc	Ti	1,64	1,3	0,68	1,46	1,5	1,28
Sc	Zr	1,64	1,3	0,68	1,6	1,4	0,97
Sc	Hf	1,64	1,3	0,68	1,58	1,3	1,01
Tc	La	1,36	1,9	2,78	1,88	1,1	0,45
Tc	Ti	1,36	1,9	2,78	1,46	1,5	1,28
Tc	Zr	1,36	1,9	2,78	1,6	1,4	0,97
Tc	Hf	1,36	1,9	2,78	1,58	1,3	1,01
Tc	Th	1,36	1,9	2,78	1,8	1,1	0,52
Ti	Y	1,46	1,5	1,28	1,8	1,2	0,51

Ti	La	1,46	1,5	1,28	1,88	1,1	0,45
Ti	Zr	1,46	1,5	1,28	1,6	1,4	0,97
Ti	Hf	1,46	1,5	1,28	1,58	1,3	1,01
Ti	Th	1,46	1,5	1,28	1,8	1,1	0,52
Y	La	1,8	1,2	0,51	1,88	1,1	0,45
Y	Zr	1,8	1,2	0,51	1,6	1,4	0,97
Y	Hf	1,8	1,2	0,51	1,58	1,3	1,01
Y	Th	1,8	1,2	0,51	1,8	1,1	0,52
W	Zr	1,41	1,7	2,15	1,6	1,4	0,97
Zr	La	1,6	1,4	0,97	1,88	1,1	0,45
Zr	Hf	1,6	1,4	0,97	1,58	1,3	1,01
Zr	Th	1,6	1,4	0,97	1,8	1,1	0,52

Références

- [1] J. Guo, W. Wei, and S. Ma, “PLS method applied to regularities of formability of hydrides of binary transition metal alloys,” *J. Alloys Compd.*, vol. 372, no. 1–2, pp. 136–140, 2004.
- [2] A. S. L.-T. Properties, “Springer-Verlag (1981). 14 C. Kittel,” *Introd. to Solid State Phys.*, 1996.

*Publications et
Communications*

Publications et communications

A) Publications

- 1) A. Djellouli *et al.*, “A datamining approach to classify, select and predict the formation enthalpy for intermetallic compound hydrides,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 41, pp. 19111–19120, 2018. doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.08.122
- 2) K. Benyelloul, S. Bekhechi, A. Djellouli, and Y. Bouhadda, “Formation enthalpy: A comparative study for datamining approach and first-principle calculations: Hydrogen storage,” in *AIP Conference Proceedings*, AIP Publishing, 2019. doi.org/10.1063/1.5138494
- 3) K. Benyelloul, A. Djellouli, H. Aourag, K. Khodja, Y. Bouhadda, and A. Adjaj, “A principal component analysis of complex Iridium hydrides $XYIrH_6$ (X= K, Na: Y= Ba, Sr, Ca) and Osmium hydrides $ZOsH_6$ (Z= Ba, Sr, Ca, Mg),” in 2020, 6th International Symposium on New and Renewable Energy (SIENR), IEEE, 2021, pp.1–4. doi.org/10.1109/SIENR50924.2021.9631893
- 4) K. Benyelloul, S. Bekhechi, A. Djellouli, Y. Bouhadda, K. Khodja, and H. Aourag, “Mechanical Properties of the Tetragonal $CH_3NH_3PbI_3$ Structure,” in *Advances in Renewable Hydrogen and Other Sustainable Energy Carriers*, Springer, 2021, pp. 93–98. doi.org/10.1007/978-981-15-6595-3_13

B) Communications

- 1) Abdelkader Djellouli, Kamel Benyelloul, Youcef Bouhadda and Azeddine Adjadj, effect of lightweight element boron and lithium on the elastic and thermodynamic properties of ZrH_2 hydrides: first principal calculation. *International symposium on sustainable hydrogen ISSH2'2017, November 26-27,2017. Algiers, Algeria.*
- 2) A. Djellouli, K. benyelloul, A. Adjadj, Y. Bouhadda, “Modeling enthalpy of formation for rare – earth dihydrides REH_2 (RE=Ce, Pr and Dy) by using artificial neural networks”., 5th *International Seminar on New and Renewable Energies SIENR 2018, October 24-25, 2018 Ghardaia, Algeria.*
- 3) Kamel Benyelloul, Abdelkader Djellouli, Azeddine Adjadj and Youcef Bouhadda, classification for A-B intermetallics compounds using the principal component analysis: hydrogen storage.ID(7)., 6th *international renewable and sustainable energy conference IRSEC'2018, december, 05-08, 2018- Rabat, Morocco.*

- 4) Kamel Benyelloul, Smain Bakhechi, Abdelkader Djellouli and Youcef Bouhadda, Formation enthalpy: A comparative study for datamining approach and first principal calculations: hydrogen storage., *the international conference on technologie and materials for renewable energy, environement and sustainability TMREES'2019, september 04 to 06, 2019, Athens, greece.*
- 5) Kamel Benyelloul, A. Djellouli, H.Aourag, K.Khadidja, Y.Bouhadda, A. Adjadj, A principal component analysis of complex Iridium hydrides $XYIrH_6$ (X=K, Na, Y=Ba, Sr, Ca) and Osmium hydrides $ZOsH_6$ (Z=Ba, Sr, Ca, Mg)., *6th international Seminar on New and renewable Energies SIENR20, october 13-14, 2021, Ghardaia, Algeria.*

Résumé

Dans cette thèse, deux méthodes d'analyse de données ont été appliquées : l'analyse en composantes principales (ACP) et réseau de neurones artificiels (RNA). L'ACP a été utilisée pour sélectionner, classer et identifier de nombreuses combinaisons d'éléments de transition A et B, (B = Zr, Ti, Y, Sc, La, Hf, Th), tandis que l'RNA a été employé pour la prédiction de l'enthalpie de formation (ΔH) des hydrures ternaires. Grâce à l'ACP, nous avons identifié 76 combinaisons d'éléments métalliques de transition A et B. Les résultats montrent que ces combinaisons sont influencées par les caractéristiques atomiques de l'élément A, telles que son électronégativité de Pauling (χ_A), son rayon atomique (R_A) et sa densité électronique atomique (Z_A/R_A^3). Sur les 76 combinaisons, 55 systèmes ont été placés dans le groupe 1, dont 46 ont montré une ΔH négative et incluent 18 alliages binaires favorables pour le stockage d'hydrogène. Une architecture de RNA de type 6-15-1 a été employée pour calculer l'enthalpie de formation d'autres hydrures ternaires provenant de différentes sources. Des mesures d'évaluation telles que le coefficient de détermination (R^2), l'erreur quadratique moyenne (MSE) et l'erreur relative ont été appliquées pour évaluer les résultats obtenus. Les valeurs de ΔH obtenues à partir de l'RNA ont été comparées aux données expérimentales disponibles et aux résultats théoriques, confirmant les prédictions.

Mots clés : Méthode de l'exploitation de données, analyse en composantes principales, réseau de neurones artificiels, électronégativité de Pauling, densité électronique atomique, rayon atomique, enthalpie de formation, hydrures métalliques, stockage d'hydrogène.

Abstract

In this thesis, two data analysis methods were applied: Principal Component Analysis (PCA) and Artificial Neural Network (ANN). PCA was used to select, classify, and identify numerous combinations of transition elements A and B (B = Zr, Ti, Y, Sc, La, Hf, Th), while ANN was used for predicting the formation enthalpy (ΔH) of ternary hydrides. Using PCA, we identified 76 combinations of transition metal elements A and B. The results show that these combinations are influenced by the atomic characteristics of element A, such as Pauling's electronegativity (χ_A), atomic radius (R_A), and atomic electron density (Z_A/R_A^3). Of the 76 combinations, 55 systems were placed in group 1, of which 46 showed a negative ΔH and include 18 binary alloys favorable for hydrogen storage. A 6-15-1 type ANN architecture was employed to calculate the formation enthalpy of other ternary hydrides from various sources. Evaluation measures such as the coefficient of determination (R^2), mean square error (MSE), and relative error were applied to assess the obtained results. The ΔH values derived from the ANN were compared to available experimental data and theoretical results, confirming the predictions.

Keywords: Data mining method, principal component analysis, artificial neural network, Pauling's electronegativity, atomic electron density, atomic radius, formation enthalpy, metallic hydrides, hydrogen storage.

المخلص

في هذه الأطروحة، تم تطبيق طريقتين لتحليل البيانات (Datamining): تحليل المكونات الرئيسية (PCA) والشبكة العصبية الاصطناعية (RNA). تم استخدام الـ PCA لاختيار وتصنيف وتحديد العديد من المزيجات بين العناصر الانتقالية A و B (B = Zr, Ti, Y, Sc, La, Hf, Th)، بينما تم استخدام الـ RNA لتوقع حرارة التكوين (ΔH) للهيدريدات الثلاثية. من خلال استخدام الـ PCA، تم التعرف على 76 مزيج من العناصر المعدنية الانتقالية A و B. تظهر النتائج أن هذه المزيجات تتأثر بالخصائص الذرية للعنصر A، مثل السالبية الكهربائية لبولينغ (χ_A)، ونصف القطر الذري (R_A)، والكثافة الإلكترونية الذرية (Z_A/R_A^3). من بين 76 مزيج، تم وضع 55 نظاماً في المجموعة 1، حيث أظهر 46 منها ΔH سالبة وتضمن 18 سبيكة ثنائية موالية لتخزين الهيدروجين. تم استخدام هيكل شبكة عصبية من نوع 6-15-1 لحساب حرارة التكوين للهيدريدات الثلاثية الأخرى من مصادر مختلفة. تم تطبيق مقاييس التقييم مثل معامل الحتمية (R^2)، والخطأ التربيعي المتوسط (MSE)، والخطأ النسبي لتقييم النتائج المحصلة. تم مقارنة قيم الـ ΔH المستخلصة من الـ RNA بالبيانات التجريبية المتوفرة والنتائج النظرية، مما أكد صحة التنبؤات.

الكلمات المفتاحية: طريقة استغلال البيانات، تحليل المكونات الرئيسية، الشبكة العصبية الاصطناعية، السالبية الكهربائية لبولينغ، الكثافة الإلكترونية الذرية، نصف القطر الذري، حرارة التكوين، هيدريدات معدنية، تخزين الهيدروجين.